ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut Techn. Hochschule München

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Band 121

Inhaltsverzeichnis

Heft 11 u. 12

Originalabhandlungen

Seite

Werner, O., Zwei neue Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium I 385

Grosheim-Krysko, K. W., Photometrische Wismutbestimmung. Bestimmung des Wismutgehaltes in Bleilegierungen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers 399

Lederle, P., Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln auf photometrischem Wege 403

Heyne, G., Hille, E. und **Schaefer, F.**, Bestimmung restlicher Stickstoffmengen in Edelgasen (mit 2 Abbildungen) 411

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Elektrische Methoden (T. Krasso. H. Gustafson und A. S. Behrmann. B. Grinenko. J. R. Gay. F. Hernler und R. Pfeningberger) 419

Wasserbestimmung (M. Tichomirow. W. A. Plesskow. S. Zamenhof) 421

Gasanalyse (R. Preuner. H. A. J. Pieters und K. Penners. R. J. Winzler und J. P. Baumberger. J. R. Branham. C. H. Prescott und J. Morrison. A. G. Fleiger. K. A. Kobe und W. I. Barnet. M. Weingeroff) 422

Optische Methoden (A. Waldchen. K. S. Gibson und H. J. Keegan. A. Fujita und T. Sakamoto. C. Enders und A. Spiegl. A. L. Olsen und E. R. Washburn) 425

Temperatur- und Wärmemessung (S. Zamenhof. L. Fuchs. Elsa Suomalainen. W. A. McGlashen. F. W. Quass. N. Fontell. E. Lange und J. Monheim) 427

Apparate (I. Lin. M. Meyer) [mit 1 Abbildung] 427

Hilfsmittel beim Glasblasen (W. A. Carlson) 428

Siebanalysen (D. MacCalman) 429

Untersuchung der Adsorption (J. J. Trillat) 429

Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten (J. A. V. Butler) . 429

Riptographische Analyse (C. Toffoli) 429

Konsistenzmessung (E. C. Bingham) 430

Verminderung des Klebens von Quecksilber in Capillaren (P. Rosenberg) 430

Elektrolyse (J. Guzmán und S. A. Celsi. J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja. Je. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa. N. N. Eberg. J. G. Fife. W. A. Koltypin. F. C. Frary. F. K. Gerke und N. W. Ljubomirskaja. M. P. Bolotow. Th. G. Day, Ph. H. Delano und W. T. Schrenk) 430

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Kautschuk (W. A. Gibbons, R. H. Gerke und G. R. Cuthbertson. J. Cherasskowa und A. Krjukowa. P. Dekker. H. F. Jordan) 433

Fortsetzung III. Umschlagseite

Zwei neue Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium.

I. Mitteilung.

Von

O. Werner.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 3. März 1941.]

1. Einleitung.

Die Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminium-Metall ist im Laufe der Jahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die genaue Kenntnis dieses Oxydgehaltes ist aus verschiedenen Gründen von Interesse.

Erstens hat sich mit der Zeit immer mehr die Erkenntnis durchgesetzt, daß die mechanisch-technologischen Eigenschaften von Reinaluminium außer von den sonstigen, artfremden Verunreinigungen auch wesentlich von seinem Gehalt an Aluminiumoxyd abhängen.

Zweitens liegt von seiten der Oberflächenschutztechnik ein beträchtliches Interesse an einer einfachen und genauen Methode zur Bestimmung des Oxydgehaltes des Aluminiums vor, da aus der Kenntnis des Oxydgehaltes ein Rückschluß auf die Dicke einer beispielsweise durch elektrolytische Oxydation aufgebrachten Schutzschicht möglich ist.

hwierig-
minium-
cht, daß
mit dem
lem Ge-
d, sowie
hließlich

len Ver-
e bisher
Versuch
ches die
liegende
wendung

25

Um das Erscheinen des vorliegenden Heftes und der ersten Hefte des Bandes 122 nicht zu verzögern, wird das Namen- und Sach-Verzeichnis für den Band 121 erst mit einem der nächsten Hefte des Bandes 122 erscheinen.

des neuen Verfahrens auf die Bestimmung des Oxydgehaltes von reinem Aluminium-Metall. In einem später folgenden zweiten Teile soll die Anwendung des neuen Verfahrens auf die Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen erörtert werden.

2. Ältere Verfahren.

Die folgende Zusammenstellung (Tabelle I, S. 387—389) enthält die hauptsächlichsten bisher bekanntgewordenen Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium-Metall.

In ausgedehnterem Maße Anwendung gefunden haben in den letzten Jahren vorwiegend die mit Chlorgas und mit Salzsäure arbeitenden Verfahren einerseits und die auf der Umsetzung mit Salzlösungen (z. B. Kupferchlorid, Wismutchlorid) beruhenden Verfahren andererseits.

Gegen die mit Chlorgas und die mit gasförmiger Salzsäure arbeitenden Verfahren kann man einwenden, daß sie einen nicht unbeträchtlichen apparativen Aufwand erfordern, um die Umsetzung in der gewünschten Weise und bei der gewünschten Temperatur sich vollziehen zu lassen, um die zuverlässige Reinigung und Trocknung der Reaktionsgase herbeizuführen und um jede Geruchsbelästigung auszuschalten. Ferner besteht die Möglichkeit, daß trotz Einhaltung der vorgeschriebenen, verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperatur von 300—400° im Reaktionsraum doch lokal, d. h. unmittelbar an der Probe selbst, infolge der Reaktionswärme höhere Temperaturen auftreten, bei denen die Gefahr eines Angriffs auch auf die vorhandenen Oxyde nicht ganz von der Hand zu weisen ist.

Auch ist schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß im Aluminium vorhandener Kohlenstoff während der Umsetzung reduzierend auf das Aluminiumoxyd einwirkt, wodurch gegebenenfalls Verluste entstehen können. Und schließlich können auch stets vorhandene geringe Mengen von SiO_2 sich mit metallischem Aluminium unter Neubildung von Al_2O_3 umsetzen, wobei ein zu hoher Gehalt an Al_2O_3 vorgetäuscht würde.

Die im Zusammenhang mit dem Salzsäuregas- und dem Chlorgasverfahren denkbaren Störungsmöglichkeiten und Erschwerungen werden bei den mit Salzlösungen arbeitenden Verfahren, z. B. bei dem Verfahren von Ehrenberg, vermieden, doch ergeben sich hier in der praktischen Durchführung zuweilen ebenfalls Schwierigkeiten, die dadurch bedingt sind, daß es zu Kupfer- oder Wismutausscheidungen kommt (Verfahren von Kljatschko), die oft nur schwer wieder in Lösung zu bringen sind.

Ferner ist es bei den beiden zuletzt erwähnten Verfahren (im Gegensatz zu den HCl- und Cl_2-Verfahren) notwendig, die Probe äußerst fein

Tabelle I. Zusammenstellung der hauptsächlichsten Verfahren zur Aluminiumoxydbestimmung.

Lfd. Nr.	Kennzeichnung des Verfahrens	Bearbeitet durch	Literaturangaben	Bemerkungen
1	Differenz-Verfahren	A. Mankowich	Chemist Analyst **27**, 62 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2255 (1939)	Einwage minus Summe der Verunreinigungen minus metallisches Al = Sauerstoff.
2	Natronlauge-Verfahren	J. G. H. Rhodin	Trans. Faraday Soc. **14**, 134 (1919)	Ungeeignet, da Al_2O_3 teilweise gelöst wird.
		W. H. Withey und H. E. Millar	Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. d. Ztschrft. **71**, 135 (1927)	Nachprüfung und Ablehnung des Verfahrens von Rhodin.
3	Anwendung wäßriger Salzsäure	A. Steinheil	Ann. Phys. [5] **19**, 465 (1934)	Verfahren ungeeignet, da Gefahr besteht, daß teilweise auch Al_2O_3 mit aufgelöst wird.
		J. A. Kljatschko	Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 894 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2563 (1937)	
		J. A. Kljatschko und Je. Je. Gurewitsch	Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1187 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1341 (1939)	
4	Salzsäuregas-Verfahren	G. Jander und Fr. Baur	Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 488 (1927); vgl. diese Ztschrft. **72**, 446 (1927)	Verfahren liefert nach Ansicht der Autoren bei sauberer Arbeit brauchbare Werte.
		G. Jander, E. Wendehorst und B. Weber	Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 702 (1928); vgl. d. Ztschrft. **72**, 446 (1927)	Kritik: Gefahr starker lokaler Temperaturerhöhungen infolge der Reaktionswärme, die zur Zersetzung von Al_2O_3 führen können.
		W. H. Withey und H. E. Millar	Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. d. Ztschrft. **71**, 135 (1927)	
		G. D. Preston und L. L. Bircumshaw	Phil. Mag. [7] **22**, 654 (1936)	Außerdem Gefahr der Reaktion zwischen etwa vorhandenem Kohlenstoff und Al_2O_3.

Fortsetzung der Tabelle I.

Lfd. Nr.	Kennzeichnung des Verfahrens	Bearbeitet durch	Literaturangaben	Bemerkungen
4	Salzsäuregas-Verfahren	G. B. Brook und A. G. Waddington	Journ. Inst. Met. **61**, 309 (1937); vgl. auch d. Ztschrft. **117**, 71 (1939)	
5	Chlorgas-Verfahren	Fr. L. Hahn	Diese Ztschrft. **80**, 192 (1930)	Kritik wie bei 4 (S. 387).
		H. Löwenstein	Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 48 (1931); vgl. d. Ztschrft. **90**, 49 (1932)	Verbesserung des Hahnschen Verfahrens.
		T. Harada	Trans. Min. Met. Soc. Japan. 1927 (Aprilheft); vgl. auch diese Ztschrft. **90**, 49 (1932)	
		W. H. Withey und H. E. Millar	Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 135 (1927)	Verfahren von W. u. M. abgelehnt wegen Schwierigkeiten der Cl_2-Reinigung.
6	Bromgas-Verfahren	W. H. Withey und H. E. Millar	Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 135 (1927)	Verfahren von W. u. M. aufgegeben wegen Schwierigkeiten der Bromreinigung.
		J. W. Mallet	Phil. Trans. **171**, 1003 (1880)	
7	Jod-Verfahren	V. Fuß	Zitat bei Ehrenberg, a. a. O.	Umsetzung zwischen J-Dämpfen und Al. Anscheinend ist über das Verfahren nichts Näheres bekannt geworden.
8	Verschiedene J- und Br-Lösungen	W. H. Withey und H. E. Millar	Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 135 (1927)	Br-H_2O: von W. u. M. verworfen wegen Gefahr der HBr-Bildung. Br-CCl_4 u. Br-CS_2: Ebenfalls verworfen z. T. wegen Unlöslichkeit des Aluminiumbromids.

8	Verschiedene J- und Br-Lösungen	A. A. Blair	The Chemical Analysis of Iron, 2. Aufl., S. 78 (1891)	Jod ohne nähere Angabe eines Lösungsmittels; träge und ungleichmäßige Umsetzung.
9	Kupfersalz-Verfahren	W. Ehrenberg	Diese Ztschrft. **91**, 1 (1933)	Starke Oberflächen-Vergrößerung durch sehr feine Probenzerteilung.
		K. Strauss	Alumin. non-ferrous Rev. **3**, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4695 (1938)	Verwendung von Cupriammoniumchlorid.
		T. Nakamura und S. Yamazaki	Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. Suppl. **42**, 296 B (1939)	Verwendung von Cupriammoniumchlorid.
		F. K. Gerke und N. W. Solotarewa	Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 39 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1922 (1936)	Cupriammoniumchlorid-Verfahren.
		S. J. Ssuchow u. B. M. Korotewskaja	Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1104 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4241 (1936)	Cuprikaliumchlorid-Verfahren.
10	Wismutchlorid-Verfahren	J. A. Kljatschko	Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 48 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2150 (1936)	Verwendung von Wismutchloridlösungen.
11	Merkurinitrat-Weinsäure-Verfahren	W. P. Ochotin und N. N. Subarewa	Betriebslaboratorium (russ.) **1**, Nr. 6, 18 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2414 (1935)	
12	Volumetrisches Verfahren	L. H. Callendar	Erwähnt bei Brook und Waddington, a. a. O.	Nur für sehr große Al_2O_3-Mengen geeignet.

zu zerteilen, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen[1]). Hierdurch wird die freie Aluminiumoberfläche sehr stark vergrößert, so daß mit einem merklichen Ansteigen der gefundenen Sauerstoffwerte allein als Folge der starken Oberflächenvergrößerung gerechnet werden muß. Tatsächlich zeigen ja auch die den Aluminiumoxydgehalt von Hüttenaluminium betreffenden Literaturangaben Unterschiede im Verhältnis 1:10 (0,004% Al_2O_3 nach Jander-Baur und 0,04% Al_2O_3 nach Ehrenberg), ohne daß eine klare Entscheidung möglich ist, ob die erstgenannte Methode zu niedrige oder die letztgenannte Methode zu hohe Werte liefert.

3. Die neuen Verfahren.

a) Das Jod-Alkohol-Verfahren.

Der Wunsch nach einem Verfahren, welches die Vorteile der beiden erwähnten Methoden in sich vereinigt, zugleich aber ihre Nachteile vermeidet, ist also zweifellos berechtigt.

Ein neuer Weg zur Aluminiumoxydbestimmung wurde in Anlehnung an das aus der Rückstandsanalyse von Stahl und Eisen bekannte Verfahren des Aufschlusses mit alkoholischer Jodlösung gesucht[2]).

Vorversuche ergaben, daß sich Aluminium (auch in kompakter, unzerspanter Form) in methylalkoholischer Jodlösung ohne Schwierigkeiten auflöst.

Hierbei zeigte sich, daß es nicht notwendig ist, gerade die zur Bildung von AlJ_3 erforderliche Jodmenge anzuwenden, sondern daß die Reaktion schon mit erheblich geringeren Jodgehalten zu Ende geführt werden kann.

Im Zusammenhang mit der bei der Reaktion auftretenden lebhaften Wasserstoffentwicklung deutet diese Tatsache darauf hin, daß die Umsetzung sich nicht einfach im Sinne einer Aluminiumjodidbildung vollzieht, wobei der Methylalkohol nur die Rolle eines Lösungsmittels spielt, sondern daß auch der Methylalkohol an der Reaktion beteiligt ist, indem er sich unter Wasserstoffabgabe in Aluminium-Methylat umwandelt. Das Verfahren ähnelt bis zu einem gewissen Grade dem von H. Meerwein und R. Schmidt[3]) vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung von Aluminiumäthylat, bei dem das nur in geringer Menge vorhandene Jod (zusammen mit Quecksilberchlorid) die Rolle eines Katalysators spielt. Die Umsetzung vollzieht sich bei Meerwein und Schmidt freilich in Xylol als einem indifferenten Lösungsmittel. Es wäre denkbar, das erwähnte Verfahren zur Verminderung des Jodverbrauchs auch für den hier erstrebten Zweck der Aluminiumoxydbestimmung heranzuziehen.

---

[1]) Ehrenberg empfiehlt, aus der Probe hergestellte Sägespäne noch durch Zerreiben im Mörser weiter zu zerkleinern. — [2]) Vgl. z. B. F. Willems, Arch. f. Eisenhüttenwesen. 1, 655 (1927/28); vgl. diese Ztschrft. 92, 126 (1933); ferner T. E. Rooney und A. G. Stapleton, Iron Coal Trades Rev. 130, 759 (1935). — [3]) Ann. der Chem. 444, 231 (1925).

In erster Annäherung kann man die bei der Vereinigung von Jod und Aluminium in Methylalkohol sich abspielende Reaktion etwa folgendermaßen formulieren:

$$2\,Al + 3\,J + 3\,CH_3OH \longrightarrow AlJ_3 + Al(OCH_3)_3 + 1\tfrac{1}{2}\,H_2 \quad . \quad . \quad (1).$$

Ein Teil des hierbei entstehenden Wasserstoffs wird voraussichtlich auf überschüssiges Halogen unter Jodwasserstoffbildung einwirken:

$$2\,J + H_2 \longrightarrow 2\,HJ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Und schließlich setzen sich möglicherweise auch noch Aluminiumjodid und Aluminium-Methylat unter Bildung einer Additionsverbindung um, die für den Fall des Äthylats von J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) folgendermaßen formuliert worden ist:

$$[(C_2H_5O)_3 \equiv Al_2 \equiv J_3].$$

Entscheidend für die vorliegende Fragestellung ist jedoch, daß die erwähnten Umsetzungen sich nur zwischen dem metallischen Aluminium und der alkoholischen Jodlösung vollziehen, während das Aluminiumoxyd unangegriffen bleibt. Der Beweis hierfür wurde in der Weise erbracht, daß aus metallischem Aluminium durch Anätzen mit Quecksilberchlorid bei Zimmertemperatur hergestelltes Aluminiumoxyd nach längerer Behandlung mit der erwähnten Jodlösung quantitativ wiedergewonnen werden konnte. Es ist auch nicht sehr wahrscheinlich, daß die sich bei der Umsetzung mit metallischem Aluminium möglicherweise bildenden sehr geringen Mengen von Jodwasserstoffsäure in der alkoholischen Jodlösung eine nennenswerte Einwirkung auf bei höherer Temperatur (beim Schmelzprozeß bei 700—800°) entstandenes Aluminiumoxyd ausüben.

Von Bedeutung für eine störungsfreie Umsetzung mit dem Aluminium-Metall und der alkoholischen Jodlösung ist ferner, daß Alkohol und Jod im richtigen Verhältnis zum Aluminium zur Anwendung gebracht werden. Ein Zuviel an Alkohol ist zu vermeiden, da sich hierbei unter Umständen eine völlig unlösliche, braun gefärbte Substanz ausscheidet, die nicht genauer untersucht wurde, die jedoch nach Meerwein und Schmidt möglicherweise ein Jod und Krystallalkohol enthaltendes Aluminiumalkoholat darstellt.

Einige weitere Versuche galten ferner der Frage nach dem Einfluß eines geringen Wassergehaltes des Methylalkohols auf das Ergebnis. Der zur Umsetzung verwendete Methylakohol wurde im allgemeinen über einem Trocknungsmittel (Pottasche) abdestilliert oder durch Aufarbeitung verbrauchter Lösungen wiedergewonnen. Die Trennung des unlöslichen Al_2O_3-Rückstandes von der Lösung wurde ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit durch Filtration durch eine Nutsche vorgenommen. Es scheint nach den Vorversuchen, als ob die hierbei etwa aus der Luft aufgenommenen geringen Feuchtigkeitsmengen

[1]) Jahresberichte f. Chemie 1876, S. 329.

nur einen geringen Einfluß auf das Endergebnis haben. Erst größere Wasserzusätze zum Alkohol, z. B. 1—2%, bewirken eine beträchtliche Steigerung des Oxydgehaltes, die möglicherweise auf eine hydrolytische Spaltung des Aluminiumjodids zurückzuführen ist.

b) Das Brom-Alkohol-Verfahren.

Dem soeben geschilderten Verfahren haftet jedoch noch ein nicht zu übersehender Mangel an, der seinen Grund in dem verhältnismäßig hohen Preis des Jods hat. Für einen Doppelversuch sind, bei einer Aluminiumeinwage von etwa 5 *g*, jeweils Mengen von 100—150 *g* Jod erforderlich, die das Verfahren für Massenuntersuchungen nicht geeignet erscheinen lassen, auch wenn man eine spätere Aufarbeitung der Jodrückstände ins Auge faßt.

Auf der Suche nach einem weniger kostspieligen Verfahren zeigte es sich, daß praktisch die gleichen guten Ergebnisse mit methylalkoholischen Bromlösungen erzielt werden können. Die sich hierbei abspielenden Umsetzungen dürften im großen und ganzen ähnlich verlaufen wie beim Jodverfahren. Auch hier vollzieht sich die Umsetzung unter lebhafter Wasserstoffentwicklung, und es entsteht anscheinend ein Gemisch aus Aluminiumbromid und Aluminium-Methylat.

Es zeigten sich nur zwei charakteristische Unterschiede:

1. Bei Verwendung der doppelten Alkoholmenge wurde die Entstehung einer unlöslichen Verbindung nicht beobachtet, die Umsetzung war scheinbar noch erleichtert.

2. Geringe Wassergehalte im Alkohol (etwa bis 1%) sind anscheinend ohne nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis.

Der letztgenannte Befund dürfte möglicherweise auf einen Unterschied in der Menge der sich in der alkoholischen Lösung bildenden Bromwasserstoffsäure im Vergleich zu der beim Jodverfahren entstehenden Jodwasserstoffsäure zurückzuführen sein. Vielleicht kann in der Tatsache ein Hinweis darauf gesehen werden, daß die Bildungswärme der Jodwasserstoffsäure negativ ist (— 6,2 Kal.), während die der Bromwasserstoffsäure positiv ist (+ 8,5 Kal.). Die voraussichtlich bei der Umsetzung nach b) in merklicher Menge entstehende Bromwasserstoffsäure wirkt in Anwesenheit geringer Wassermengen einer möglichen Hydrolyse des Aluminiumbromids entgegen, während bei der Umsetzung nach a) nicht genügend HJ entsteht, um eine Hydrolyse zu verhindern.

Wenn auch der genaue Verlauf der Reaktion nicht näher bekannt ist, so kann doch aus diesem Befunde der Schluß gezogen werden, daß es jedenfalls bei Verwendung der alkoholischen Bromlösung als Lösungsmittel für Aluminium unbedenklich ist, bei der Filtration ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit zu arbeiten.

Nach Abschluß der Untersuchung wurde festgestellt, daß die Verwendung von Brom in organischen Lösungsmitteln bereits von W. H. Withey und H. E. Millar[1]) im Jahre 1926 vorgeschlagen worden ist. Als Lösungsmittel wurde zunächst Tetrachlorkohlenstoff verwendet, doch wurde dieses Lösungsmittel aufgegeben, da die Reaktion wegen der Unlöslichkeit des Aluminiumbromids im Tetrachlorkohlenstoff nach kurzer Zeit zum Stillstand kam. Später wurde Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet, in dem $AlBr_3$ zwar löslich ist, doch traten hier Unregelmäßigkeiten in der Umsetzung auf, so daß auch dieses Verfahren aufgegeben wurde. Die Verwendung von OH-haltigen Lösungsmitteln wird von den Autoren abgelehnt, da sie in der hierbei möglicherweise auftretenden Bromwasserstoffsäure eine Gefahr sehen.

c) Die Aluminiumbestimmung.

Das auf die eine oder andere Weise in Lösung gebrachte Aluminium wird von dem verbleibenden Rückstand durch Filtration getrennt. Der nach dem Auswaschen mit Methylalkohol auf dem Filter befindliche Rückstand wird in einem gewogenen Platintiegel verascht und etwa vorhandene Kieselsäure mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht. Da eine gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiumoxyds wegen der bei einer Einwage von 5 *g* normalerweise anfallenden, sehr geringen Mengen zu große Fehler mit sich bringen würde, um so mehr als auch der nach dem Abrauchen verbleibende Rückstand noch nicht aus reinem Aluminiumoxyd besteht, wurde ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren vorgezogen.

Als recht brauchbar erwies sich das Eriochromcyaninverfahren, das verschiedentlich, z. B. auch bei der Aluminiumbestimmung im Stahl, Verwendung gefunden hat[2]). Die quantitative Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung der Quecksilberlampe und des Filters Hg 578.

4. Arbeitsvorschrift.

Die Einwage betrug bei reinem Aluminium-Metall im allgemeinen, wie bereits erwähnt, etwa 5 *g*. In Fällen, wo hohe Aluminiumoxydgehalte zu erwarten waren, z. B. bei Aluminiumgrieß, Aluminiumpulver, eloxiertem Aluminium und ähnlichem, konnte die Einwage unter Um-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 170 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 135 (1927). Von den beiden Autoren scheinen auch verschiedene andere inzwischen bekanntgewordene Verfahren, wie z. B. das HCl-Verfahren von Jander und Baur [veröffentlicht 1927; vgl. diese Ztschrft. **72**, 446 (1927)] und das Chlorgasverfahren von Fr. L. Hahn, diese Ztschrft. **80**, 192 (1930), vorweggenommen worden zu sein. — [2]) Th. Millner, diese Ztschrft. **113**, 83 und 102 (1938); F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg, diese Ztschrft. **96**, 91 (1934); E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 438 (1929); W. Koch, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber., S. 37 (1938).

ständen bis auf 0,5 *g* vermindert werden. Da für den praktischen Gebrauch vorwiegend das Verfahren b) (das Brom-Alkohol-Verfahren) Verwendung finden dürfte, beziehen sich die folgenden Angaben vorwiegend auf dieses Verfahren; sie sind jedoch unter Berücksichtigung der einleitend gemachten Feststellungen sinngemäß auch auf das Jod-Alkohol-Verfahren anzuwenden.

Die eingewogene Metallmenge wird in Form von Blech oder Draht (wenn möglich nicht zu kompakte Stücke) in eine Mischung von 200 bis 300 *ccm* Methanol und 20 *ccm* reinstem Brom eingetragen, die sich in einem bedeckten Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt befindet. Die Umsetzung beginnt im allgemeinen nach Durchbrechung der oberflächlichen Oxydschicht nach wenigen Sekunden[1]) und verläuft zunächst recht stürmisch. Durch Kühlung des Kolbens in fließendem Wasser kann eine allzu stürmische Umsetzung etwas gedämpft werden. Nach etwa 1—1½ Stdn. ist die Hauptumsetzung beendet. Die Reaktion kann dann durch Erwärmen des Kolbens auf einer Heizplatte oder dergleichen wieder in Gang gebracht werden und ist nach insgesamt etwa 3 Stdn. völlig abgeschlossen. Setzt man die Proben abends an, so läuft die Umsetzung auch ohne weiteres Erwärmen über Nacht zu Ende.

Die Lösung wird dann durch eine Nutsche mit Blaubandfilter abgenutscht. Das Filter ist dabei etwas größer zu wählen als der Nutschenboden. Am Rande wird das Filter ringsherum radial etwa 2 *mm* tief eingeschnitten. Hierdurch wird erreicht, daß das Filter sich etwas an der Wand der Nutsche hochwölbt und so einen genügend dichten Abschluß bildet. Während des Filtrierens wird nur so viel von der oft ziemlich viscosen Lösung auf das Filter gegeben, daß die Filterfläche nur eben mit der Lösung bedeckt ist. Es hat sich als nützlich herausgestellt, bei sehr geringen Aluminiumoxydmengen die Lösung noch ein zweites Mal durch das Filter laufen zu lassen, um etwa noch durchgelaufene Spuren des sehr feinkörnigen Rückstandes zu gewinnen. Das Filter wird dann mit Methanol so lange gewaschen, bis es vollkommen farblos ist. Dann wird das Filter im Platintiegel verascht und der Rückstand gewogen. Nach dem Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure-Flußsäure wird abermals gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied kann der Gehalt an etwa vorhandenem Siliciumdioxyd berechnet werden[2]).

Der Rückstand im Tiegel wird mit etwas Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze in warmem Wasser gelöst und die Lösung in

[1]) Bei eloxierten Proben können unter Umständen mehrere Minuten bis zum Einsetzen der Reaktion vergehen. Das Oxyd der Oberflächenschicht bleibt hierbei teilweise in zusammenhängender Form erhalten. Bei manchen Aluminiumpulvern ist vielfach überhaupt keine sichtbare Reaktion beobachtet worden. — [2]) Auf einen etwa im Ausgangsmaterial vorhandenen geringen Eisengehalt braucht keine Rücksicht genommen zu werden, da dieser quantitativ durch den Jod- bzw. Brom-Alkohol herausgelöst wird.

einen Meßkolben übergeführt, wo sie auf 100 *ccm* aufgefüllt wird. 10 *ccm* dieser Lösung werden mit 5%iger Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert. Die noch schwach rosa gefärbte Lösung wird mit 10 Tropfen 5%iger Salzsäure angesäuert. Dann gibt man 20 *ccm* Acetatpuffergemisch (1:5) sowie 10 *ccm* der 0,1%igen Eriochromcyaninlösung hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf. Nach 15 Min. Wartezeit wird die Messung im Pulfrich-Photometer unter Verwendung der Quecksilberlampe und des Filters Hg 578 vorgenommen. Die Meßergebnisse werden auf eine Eichkurve bezogen, die mit Hilfe bekannter Aluminiumsulfatlösungen aufgestellt wird und deren Abszisse zweckmäßig gleich in Milligramme Al_2O_3 geteilt ist.

Erforderliche Lösungen:

1. 5%ige Natronlauge,
2. 5%ige Salzsäure,
3. 0,1%ige wäßrige Eriochromcyaninlösung,
4. Acetatpuffergemisch: 274 *g* Ammoniumacetat, 109 *g* Natriumacetat und 6 *ccm* Eisessig werden in 1000 *ccm* Wasser gelöst. Das Gemisch wird in der Verdünnung 1:5 angewendet und soll in diesem Zustand einen p_H-Wert von 6,0 zeigen. Kleine Abweichungen von diesem Wert werden durch Zugabe von Eisessig oder Natronlauge ausgeglichen.

5. Versuchsergebnisse.

a) Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes.

Zunächst werden die Versuche wiedergegeben, die sich mit dem Einfluß des Wassergehaltes des Lösungsmittels auf das Versuchsergebnis beschäftigen.

Die Versuche nach dem Jodverfahren wurden nicht mit reinem Hüttenaluminium angestellt, sondern mit zwei Aluminiumlegierungen[1]). Es handelte sich dabei um zwei Legierungen, die dem Duraluminтypus nahestanden.

Bei Verwendung des wasserfreien Lösungsmittels zeigten diese Legierungen folgende Gehalte an Aluminiumoxyd:

Legierung a.... 0,020% und 0,037% Al_2O_3 (wasserfrei). Nach Zugabe von 1% Wasser zum Lösungsmittel erhöhte sich der Oxydgehalt dieser Lösung auf etwa 0,60% Al_2O_3.

Legierung b.... 0,054% und 0,026% Al_2O_3 (wasserfrei). Nach Zugabe von 1% Wasser zum Lösungsmittel erhöhte sich der Oxydgehalt dieser Legierung auf etwa 0,35% Al_2O_3.

In beiden Fällen ist also eine scheinbare Steigerung des Oxydgehaltes der Legierung auf das 10—20fache des ursprünglichen Wertes zu verzeichnen. Es kann daraus geschlossen werden, daß bei Anwendung

[1]) Über die Versuchsergebnisse an einer größeren Zahl von Aluminiumlegierungen wird demnächst in einer 2. Mitteilung berichtet werden.

des Jodverfahrens die Verwendung eines wasserfreien Lösungsmittels von großer Bedeutung ist.

Bei den Versuchen nach dem Bromverfahren wurden in dem reinen Lösungsmittel bei Verwendung von Hüttenaluminium mit einem Reinheitsgrad von 99,9% folgende Aluminiumoxydgehalte gefunden:

0,012%, 0,005%, 0,009%, im Mittel 0,009% Al_2O_3
(wasserfreies Lösungsmittel).

Nach Zusatz von 0,5% Wasser zum Lösungsmittel wurden folgende Aluminiumoxydgehalte ermittelt:

0,021% und 0,007%, im Mittel 0,014% Al_2O_3.

Nach Zusatz von 1,5% Wasser zum Lösungsmittel wurden folgende Oxydgehalte festgestellt:

0,014% und 0,009%, im Mittel 0,012% Al_2O_3.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß Wassergehalte im Lösungsmittel von der Größe von etwa 1% beim Brom-Alkohol-Verfahren nur eine ganz geringfügige Steigerung des Oxydgehaltes bewirken, so daß man damit rechnen kann, daß beim Arbeiten mit dem reinen Lösungsmittel ohne besonderen Ausschluß der Luftfeuchtigkeit eine nennenswerte Fälschung der Versuchsergebnisse nicht zu befürchten ist.

Zu den Schwankungen der Versuchsergebnisse, z. B. 0,012%, 0,005% und 0,009% Al_2O_3 ist zu sagen, daß diese nicht notwendigerweise auf Versuchsfehler zurückgeführt zu werden brauchen, sondern auch in ungleichmäßiger Verteilung der Oxydeinschlüsse ihre Ursache haben können[1]).

b) Einfluß des Zerteilungsgrades.

Der Einfluß des Zerteilungsgrades auf das Versuchsergebnis wurde nur bei den nach dem Jod-Alkohol-Verfahren untersuchten Proben studiert (Tabelle II). Die später nach dem Bromverfahren untersuchten Proben wurden alle im unzerspanten Zustande untersucht.

Tabelle II.
Einfluß des Zerteilungsgrades auf den Oxydgehalt.

Sehr fein zerspante Proben	Grob zerspante Proben	Unzerspante Proben
0,025 % Al_2O_3	0,017 % Al_2O_3	0,010 %
0,021 „ „	0,018 „ „	0,013 „
0,021 „ „	0,021 „ „	0,018 „
0,029 „ „	0,018 „ „	—
im Mittel 0,024 % Al_2O_3	0,018 % Al_2O_3	0,014 % Al_2O_3

[1]) Vgl. auch Tabelle II: Die Analysenschwankungen sind bei den zerspanten Proben, bei denen ein Ausgleich lokaler Unterschiede stattfinden konnte, geringer als bei den unzerspanten Proben.

Die Abhängigkeit des Versuchsergebnisses vom Zerteilungsgrad der Probe ist unverkennbar. Wenn irgend möglich sind daher bei der Untersuchung von Proben mit voraussichtlich geringen Gehalten an Aluminiumoxyd unzerspante Proben zu verwenden. Verfahren, die wie die mit Salzlösungen arbeitenden Verfahren auf die Verwendung feinst zerteilter Proben angewiesen sind, sollte man daher mit einer gewissen Vorsicht beurteilen.

c) Vergleich zwischen den beiden Verfahren.

Der Vergleich der nach den beiden Verfahren erhaltenen Versuchsergebnisse soll an Hand der an unzerspanten Proben gefundenen Werte durchgeführt werden (Tabelle III).

Tabelle III.

Vergleich der nach den beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse.

	Jod-Alkohol-Verfahren	Brom-Alkohol-Verfahren
Al_2O_3-Gehalt von Hüttenaluminium (Reinheitsgrad 99,9%)	0,010 % Al_2O_3 0,013 % „ 0,018 % „	0,012 % Al_2O_3 0,005 % „ 0,009 % „
im Mittel	0,014 % Al_2O_3	0,009 % Al_2O_3

Der Vergleich der beiden Verfahren zeigt, daß die nach dem Brom-Alkohol-Verfahren erhaltenen Zahlen durchschnittlich etwas tiefer liegen als die nach dem Jod-Alkohol-Verfahren erhaltenen Werte. Für diese Tatsache gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten:

1. Die beim Jodverfahren gefundenen Werte sind infolge geringer Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft etwas zu hoch.

2. Die beim Brom-Alkohol-Verfahren gefundenen Werte sind infolge der erhöhten Lösungsfähigkeit der hierbei entstehenden Bromwasserstoffsäure etwas zu niedrig ausgefallen.

Unter Berücksichtigung der unter b) mitgeteilten Erfahrungen über den Einfluß geringer Feuchtigkeitsmengen bei den beiden Verfahren dürfte der unter 1. angedeuteten Fehlermöglichkeit die höhere Wahrscheinlichkeit zukommen. Es kann also angenommen werden, daß die nach dem Brom-Alkohol-Verfahren erzielten Werte eine höhere Zuverlässigkeit besitzen[1]).

Ferner sollen noch einige Werte mitgeteilt werden, die an einer Anzahl von Proben des erwähnten Hüttenaluminiums nach dem Umschmelzen bei 1000° im Graphittiegel erhalten worden sind. Der Ge-

[1]) Herr Dr. Fr. Kurz (Firma Siemens & Halske) hat freundlicherweise an dem gleichen Hüttenaluminium einige Oxydbestimmungen nach dem Salzsäuregasverfahren ausgeführt. Nach seiner Mitteilung, für die auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei, wurde bei diesem Material praktisch kein Rückstand gefunden.

danke bei diesem Versuch war, daß durch die Überhitzung des Aluminiums auf 1000° eine Zunahme des Al_2O_3-Gehaltes eintreten würde. Die fünf untersuchten Proben zeigten folgende Werte:
0,005%, 0,006%, 0,007%, 0,005%, 0,005%, im Mittel 0,006% Al_2O_3.

Im Anlieferungszustand dagegen hatte die Probe (vgl. Tabelle III) einen Gehalt von im Mittel 0,009% Al_2O_3 ergeben. Es ist also augenscheinlich gerade der entgegengesetzte Effekt eingetreten: Durch das Umschmelzen hat sich der Oxydgehalt sogar vermindert. Die Erklärung für dieses Ergebnis dürfte darin zu suchen sein, daß bei der Überhitzungstemperatur von 1000° bereits eine geringe Reduktion des Aluminiumoxyds durch den Graphit des Tiegels eingetreten ist. Das Ergebnis soll jedoch nicht verallgemeinert werden, da beim Umschmelzen im technischen Maßstabe die erzielten Endwerte entscheidend von der Art des Ausgangsmaterials beeinflußt werden.

d) An verschiedenen Al-Proben erhaltene Werte.

1. Aluminiumgrieß[1]) 0,315% Al_2O_3 . . . Jod-Alkohol-Verfahren
   „ 0,332% „ } . . Brom-Alkohol-Verfahren
   „ 0,396% „ }

Die nach beiden Verfahren gefundenen Werte stimmen recht gut überein. Die leichte Erhöhung der Werte beim Brom-Alkohol-Verfahren ist auf starke Ungleichmäßigkeiten des Versuchsmaterials zurückzuführen.

2. Aluminiumpulver etwa 25% Al_2O_3 Brom-Alkohol-Verfahren
3. Eloxiertes Aluminium.
   1 Stde. Eloxierungsdauer 0,13% „ } Brom-Alkohol-Verfahren
   3 Stdn. „ 0,37% „ }

6. Zusammenfassung.

1. Nach einer kurzen, kritischen Übersicht über die zur Zeit bekannten Verfahren zur Ermittlung des Oxydgehaltes von metallischem Aluminium werden zwei neue Verfahren zur Bestimmung dieses Gehaltes beschrieben.

2. Die beiden Verfahren arbeiten mit Jod bzw. Brom in methylalkoholischer Lösung.

3. Die Wirkungsweise der beiden Verfahren wird beschrieben; ihre Unterschiede werden gegeneinander abgewogen.

4. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift für die Durchführung des Verfahrens mitgeteilt. Die Endbestimmung des Aluminiums erfolgt colorimetrisch mit Hilfe von Eriochromcyanin.

5. Es werden die mit den beiden Verfahren erzielten Versuchsergebnisse mitgeteilt.

Die Versuche wurden unter verständnisvoller Mitarbeit von Frl. C. Mäkelt durchgeführt.

[1]) Bei dem Aluminiumgrieß handelt es sich um eine mehrere Jahrzehnte im Laboratorium gelagerte Probe.

Photometrische Wismutbestimmung.

Bestimmung des Wismutgehaltes in Bleilegierungen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers.

Von

K. Woldemar Grosheim-Krysko.

Mitteilung des Chemischen Institutes der Fakultät für Bergbau und Hüttenkunde der Technischen Hochschule zu Berlin.

[Eingegangen am 5. März 1941.]

Bei den vorliegenden Untersuchungen handelt es sich darum, eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung des Wismuts im Handelsblei zu finden. Dieses war nötig, um im Rahmen einer größeren Bleiuntersuchungsarbeit die vielen notwendigen Analysen zu vereinfachen. Es wurde eine Methode gesucht, die gestattet, durch einfaches Lösen und durch Zugabe eines spezifischen Färbemittels ohne Filtrierung oder zeitraubende Abtrennung den Wismutgehalt mit Hilfe des Pulfrich-Photometers (1)*) zu bestimmen. Mehrere in der Literatur angegebene Farbreaktionen wurden ausprobiert, ohne daß ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht wurde, weil entweder eine Störung durch die Begleitkomponenten des Bleies eintrat, oder weil die Lösung nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgte. Als Farbreaktionen wurden untersucht: Benzidin und Natriumperoxyd (blau), wobei Mangan, Blei und Silber störend wirken (2); Tetraacetylammoniumhydroxyd (rot) (2); Rhodamin B in 5 n-Ammoniaklösung (blauviolett), wobei AntimonV stört (2); ferner Amidopyridin und Kaliumjodid (gelb), wobei Salpetersäure stört (2).

Als gut brauchbar wurde die Färbung gefunden, die Wismutsalze in salpetersauren chlorionenfreien Lösungen mit Thioharnstoff erzeugen (3). Diese Farblösung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. Ferner ist festgestellt worden, daß die Farbtiefe nach 24 Stdn. die gleiche bleibt und auch in dem Temperaturbereich von 15° bis 30° C konstant ist. Einen Nachteil der Thioharnstoffmethode stellt die Färbung dar, die durch Anwesenheit von Antimon mit Thioharnstoff hervorgerufen wird. In der Literatur wird diese Färbung durch Zugabe von Kaliumfluorid und die dadurch bedingte Bildung eines Komplexes unschädlich gemacht (3). Eine zweite Schwierigkeit ist die Entstehung eines weißen voluminös-krystallinen Niederschlages der Schwermetalle, vor allen Dingen des Bleies, mit Thioharnstoff. Nach den Angaben in den Veröffentlichungen wird dieser Niederschlag abfiltriert und mit Thioharnstoff gewaschen; das Filtrat wird als Farblösung colorimetriert (4).

*) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung.

Es war der Wunsch vorhanden, alle diese störenden Komponenten auszuschalten, um eine schnelle Arbeit zu ermöglichen. Dieses gelingt mit einem starken Überschuß von konz. Weinsäure, die die Färbung des Antimons mit Thioharnstoff verhindert und ebenso eine Ausfällung der Bleithioharnstoffverbindung unterbindet. Damit 1 *g* Blei mit Thioharnstoff nicht ausfällt, sind 24 *ccm* 75%ige Weinsäurelösung erforderlich. Trotzdem zeigen sich nach 25 Min. Stehen die ersten Krystallkeime von Bleithioharnstoff am Boden des Gefäßes, und nach 120 Min. ist der Boden mit einer dünnen Schicht feiner Krystallnadeln bedeckt. Diese Zeit bis zur ersten Krystallbildung muß zum Photometrieren benutzt werden. Thioharnstoff selbst muß in größerer Menge zugesetzt werden, da die Farbintensität mit steigendem Thioharnstoffgehalt zunimmt. Es ist gefunden worden, daß, wenn die Lösung aus 50% einer 8%igen Thioharnstofflösung besteht, das Maximum der Farbintensität schon überschritten ist; sie bleibt bei weiterer Zugabe von Thioharnstoff konstant. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine Eichung des Pulfrich-Photometers mit Wismutlösungen vorgenommen und die unten angegebene Arbeitsvorschrift zur Wismutbestimmung ausgearbeitet. Die Eichung erfolgte mit mehreren Lösungen von verschiedenem Wismutgehalt, und zwar von 7,64 *mg* je 100 *ccm* bis 0,3 *mg* je 100 *ccm*. Niedrigere Wismutgehalte als 0,3 *mg* je 100 *ccm* wurden in dem Ergebnis nicht berücksichtigt, da bei diesen der Faktor abnimmt. Die Tabelle I gibt den Gehalt an Wismut in Milligrammen je 100 *ccm* Lösung, den umgerechneten Prozentgehalt an Wismut bei einer Einwage von 1 *g* und 100 *ccm* Lösungsmittel, die zur Messung benutzte Schichtdicke, die Extinktion, den Extinktionskoeffizienten oder Extinktionsmodul und den errechneten Faktor wieder.

Tabelle I.

Nr.	Wismutgehalt		Extinktion und Schichtdicke					Extinktionskoeffizient oder -modul E	Faktor: %-Gehalt Bi dividiert durch Extinktionskoeffizient
	mg/100 *ccm*	%	1 *cm*	2 *cm*	3 *cm*	5 *cm*	15 *cm*		
1	7,64	0,764	1,81	—	—	—	—	1,81	0,4221
2	6,00	0,600	1,42	—	—	—	—	1,42	0,4225
3	5,00	0,500	1,18	—	—	—	—	1,18	0,4239
4	3,82	0,382	0,91	—	—	—	—	0,91	0,4198
5	3,00	0,300	0,71	—	—	—	—	0,71	0,4225
6	2,00	0,200	0,48	0,97	—	—	—	0,48	0,4166
7	1,184	0,118	—	0,56	0,85	—	—	0,28	0,4214
8	1,00	0,100	—	—	0,73	1,20	—	0,24	0,4166
9	0,90	0,090	—	—	—	1,05	—	0,21	0,4286
10	0,70	0,070	—	—	—	0,83	—	0,166	0,4217
11	0,50	0,050	—	—	—	0,60	1,78	0,119	0,4201
12	0,30	0,030	—	—	—	0,36	1,07	0,071	0,4225

Dem ersten Anschein nach schwankt der Faktor stark; wenn man aber als Beispiel Nr. 4 nimmt und eine Ablese-Ungenauigkeit von 0,90 und 0,91 annimmt, muß man mit dem Ergebnis zufrieden sein, da der Faktorenunterschied 0,4246 für 0,90 und 0,4198 für 0,91 beträgt.

Der im Durchschnitt ermittelte Faktor ist rund 0,42.

Aus diesen Messungen ersieht man, daß ein höchster Wismutgehalt von 8,00 *mg*/100 *ccm* in der 1 *cm*-Küvette und ein niedrigster Wismutgehalt von 0,30 *mg*/100 *ccm* in der 15 *cm*-Küvette gut gemessen werden können, Dieses entspräche einem Wismutgehalt von 0,8% bis 0,03% bei einer Einwage von 1 *g* und 100 *ccm* Lösungsmittel. Bei anderen Gehalten müssen Einwagen von 0,5 *g* oder 2 *g* genommen und die Ergebnisse entsprechend umgerechnet werden.

Arbeitsvorschrift.

Anwendungsbereich: 0,8% Bi bis 0,01% Bi.

Für Proben mit 0,8% bis 0,03% Bi im Blei bei 1 *g* Einwage.

Für Proben mit 0,4% bis 0,01% Bi im Blei bei 2 *g* Einwage.

Grundlage: Eine salpetersaure, chlorionenfreie Wismutlösung gibt mit Thioharnstoff eine Gelbfärbung. Die Störungen durch Antimon und Blei werden durch Weinsäure unterbunden.

Reagenzien: Salpetersäure (D 1,2);

75%ige Weinsäurelösung (750 *g*/*l*), heiß angesetzt;

3%ige Wasserstoffperoxydlösung;

8%ige Thioharnstofflösung (80 *g*/*l*), kochend angesetzt.

Ausführung: Man kocht 1 *g* Späne im Jenaer 150 *ccm*-Becherglas mit 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) bis alles gelöst ist, und engt noch etwas ein. Darauf gibt man 5 *ccm* destilliertes Wasser zu, läßt abkühlen und versetzt mit 10 *ccm* 75%iger Weinsäurelösung. Wenn eine Gelbfärbung auftreten sollte, dann versetzt man die Lösung mit 3—5 Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und erwärmt bis zur Entfärbung, um dann schnell abzukühlen. Sodann versetzt man die Lösung mit 25 *ccm* 75%iger Weinsäure, bringt sie in einen 100 *ccm*-Meßkolben, wäscht mit 8%iger Thioharnstofflösung nach und füllt mit 8%iger Thioharnstofflösung bis zur Marke auf.

Man photometriert die gelbe Lösung gegen Wasser als Vergleichslösung mit der Hagephotlampe und dem Filter Hg 436.

Erst nach 25—30 Min. langem Stehen beginnen sich am Boden Krystalle von Bleithionharnstoff abzuscheiden.

Berechnung: % Wismut = 0,42 . E (Extinktionskoeffizient) bei 1 *g* Einwage.

Fehlerquellen: Zu große Mengen Blei bei größeren Einwagen und zu wenig konz. Weinsäurelösung ergeben eine voluminös-krystalline Fällung von Bleithioharnstoff. 1 *g* Blei wird durch 24 *ccm* 75%ige Weinsäure-

lösung sicher in Lösung gehalten. Die ersten Krystallkeime zeigen sich in diesem Falle nach 25 Min. In dieser Zeit muß photometriert werden. Die 8%ige Thioharnstofflösung muß 50% des Gesamtvolumens einnehmen, da erst dann das Maximum der Farbtiefe sicher erreicht ist.

Genauigkeit.

Bei 0,8% bis 0,1%: Bi 1—2%,

bei 0,1% bis 0,03%: Bi 2—3% des Sollwertes.

Zeitbedarf: 10—15 Min.

Anschließend wurden sechs Bleilegierungen, deren Werte bekannt waren, untersucht und die Ergebnisse in Tabelle II eingetragen

Tabelle II.

Nr.	Fe	Cu	Sb	Bi Sollwert	Bi Gefunden	Rest
I	0,0005	0,0002	6,02	0,044	0,0457	Blei
II	—	—	5,92	0,09	0,0911	„
III	—	—	—	0,10	0,1099	„
IV	0,0005	0,0002	6,12	0,410	0,428	„
V	—	—	—	0,19	0,208	„
VI	—	—	—	0,50	0,491	„

Die Legierungen I, II und IV stammen aus der Industrie und die mitgeteilten Werte sind als Sollwerte angenommen worden. Die Legierungen III, V und VI sind Legierungen einer Analysensammlung.

Zusammenfassung.

Die Färbung, die Wismutsalze mit Thioharnstoff geben, wird als absolutcolorimetrische Meßmethode für das Pulfrich-Photometer mit bestem Erfolg angewendet. Die Störungen durch Antimon und Blei werden durch Zugabe von konz. Weinsäure ausgeschaltet. Es wird eine Arbeitsvorschrift für Wismutgehalte von 0,8—0,010% im Blei gegeben. Anschließend werden die nach dieser Methode in sechs Bleilegierungen bekannten Wismutsgehaltes gefundenen Werte mitgeteilt.

Anmerkungen.

1. Das Pulfrich-Photometer ist ein Fabrikat der Firma Carl Zeiss, Jena.

2. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1938.

3. C. Mahr, diese Ztschrft. **97**, 96 (1934).

4. A. Thiel, Absolutcolorimetrie. Verlag von Walter de Gruyter. Berlin 1939.

Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln auf photometrischem Wege.

Von

P. Lederle[1]).

Mitteilung der Staatl. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg in Baden (Direktor: Dr. F. Herrmann).

[Eingegangen am 12. März 1941.]

Besonders nach Einführung des von der Firma Carl Zeiss, Jena, in den Handel gebrachten Kalium- und Phosphorsäuremeßgerätes nach W. Schuhknecht und F. Waibel in die analytische Praxis erschien es aussichtsreich, die für die mikrochemische Analyse so wertvolle Colorimetrie auch bei der Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel anzuwenden. Für die Bestimmung der Phosphorsäure in derartigen Substanzen, also in erster Linie in Thomasphosphaten und Superphosphaten, lagen zwei Verfahren vor, die Aussicht auf Brauchbarkeit versprachen: Das Molybdänblauverfahren von Sch. R. Zinzadze[2]) und das „Photo-Rex"-Verfahren von K. C. Scheel[3]). Beide Methoden wurden von uns einer Prüfung auf ihre Anwendbarkeit bei der Düngemittelanalyse unterzogen; es wurden hierbei folgende Ergebnisse erzielt:

1. Molybdänblauverfahren von Zinzadze.

Das Verfahren von Zinzadze beruht bekanntlich auf der Anwendung eines reduktionsmittelfreien Reagenses, einer Lösung von reinem Molybdänblau in Schwefelsäure. R. Herrmann und Fr. Sindlinger[4]) haben gefunden, daß bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Keimpflanzenverfahren ein scharfer Endpunkt der Reaktion bei Zimmertemperatur, insbesondere bei größeren Phosphorsäuremengen, nicht mit genügender Sicherheit zu erreichen ist. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches im Wasserbad dagegen wurde nach 30 Min., und zwar auch bei Gegenwart größerer Phosphorsäuremengen, ein ausgeprägtes Maximum der Färbung erhalten. Nach der von den Genannten ausgearbeiteten Arbeitsvorschrift wurden Werte erhalten, die mit dem wirklichen Phosphorsäuregehalt der Aschelösungen der Keimpflanzen gut übereinstimmten. Die Möglichkeit der Übertragung dieses Verfahrens auf die Untersuchung von Düngemitteln wurde nunmehr in folgender Weise geprüft:

---

[1]) Aus dem Arbeitskreis II/10c (Methodik der Düngemitteluntersuchung) des Forschungsdienstes. Federführender: Professor Dr. L. Schmitt, Darmstadt. — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düng. A **16**, 129 (1930); vgl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düng. A **23**, 447 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **105**, 256 (1936). — [4]) Bodenkunde. u. Pflanzenernähr. **4** (**49**), 1 (1937).

10 *ccm* der üblichen citronensauren Thomasphosphatauszüge wurden mit destilliertem Wasser auf 400 *ccm* verdünnt und 10 *ccm* dieser Lösung in einem 100 *ccm*-Kölbchen nach Oxydieren etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs mit einigen Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung mit 1,4 *ccm* des von Zinzadze benutzten Molybdänreagenses und 80 *ccm* kochendem destillierten Wasser während genau 30 Min. in siedendem Wasserbad behandelt. Nach mindestens 2 Stdn. langem Abkühlen auf Zimmertemperatur im Dunkeln und anschließendem Auffüllen des Kölbchens zur Marke wurde die Blaulösung in dem Kalium- und Phosphorsäuremeßgerät nach Schuhknecht-Waibel photometriert. Zur Eichung dienten Verdünnungen von 2,0 — 3,0 — 4,0 — 5,0 — 6,0 — 7,0 — 8,0 — 9,0 — 10,0 *ccm* einer Lösung von 0,1917 *g* Kaliumdiphosphat („Sørensen") je Liter, entsprechend 0,2 bis 1,0 *mg* P_2O_5. Die abgelesenen Galvanometerausschläge wurden in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration der Eichlösung zu einer Eichkurve auf Koordinatenpapier aufgetragen; aus der Eichkurve wurde dann zweckmäßigerweise eine Eichtabelle angefertigt.

Die so ermittelten Werte zeigten bei genauem Einhalten der Arbeitsvorschrift, insbesondere der Temperatur des Wasserbades und des dem Reaktionsgemisch zugesetzten Wassers, der Reaktionszeit und bei genauester Bemessung des Molybdänreagenses mit den Werten der gewichtsanalytischen Eisencitratfällung genügende Übereinstimmung. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Anfärbungen. Nicht zu verkennen ist jedoch, daß das Erhitzen sowie das genaue Einhalten der Temperatur des Reaktionsgemisches, das mindestens zweistündige Abkühlenlassen der Lösungen sowie die große Sorgfalt erfordernde genaue Abmessung des Molybdänreagenses gerade für Massenuntersuchungen nicht zu übersehende Nachteile gegenüber dem bisher gebräuchlichen gewichtsanalytischen Verfahren bedeuten. Wir halten daher dieses Verfahren für vorliegenden Zweck nicht für geeignet und haben davon abgesehen, weitere Versuche mit ihm anzustellen.

2. „Photo-Rex"-Verfahren von K. C. Scheel.

Mehr Aussicht auf Erfolg versprach uns das Verfahren von K. C. Scheel[1]) zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mittels Stufenphotometers. Im Gegensatz zu Zinzadze verwendet Scheel zur Erzielung der Blaulösungen ein Reduktionsmittel organischer Natur, das leicht erhältliche Monomethyl-p-amidophenolsulfat („Photo-Rex", Merck), mit dem zur Anfärbung der phosphorsäurehaltigen Auszüge eine schwefelsaure Lösung von Ammoniummolybdat versetzt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird zum Binden der freien Schwefelsäure eine dieser äquivalente Menge Natriumacetatlösung zugesetzt,

[1]) a. a. O.

wodurch eine Fortführung des Reaktionsvorganges unterbunden und dadurch die Farbtiefe für längere Zeit beständig erhalten wird.

M. Popp und H. Westerhoff[1]) haben unseres Wissens als erste das Verfahren von Scheel unter Benutzung eines Stufenphotometers einer Nachprüfung unterzogen und sind zu befriedigenden Ergebnissen gelangt. Wahrscheinlich hinderte die bei Massenuntersuchungen anstrengende Verwendung des Stufenphotometers die weitere Überprüfung dieses Verfahrens.

Nach den Versuchen Scheels wird erst nach etwa 20 Min. die gesamte Phosphormolybdänsäure reduziert, also das Maximum der Färbung erreicht. Da man jedoch bereits nach kürzerer Zeit Färbungen erhält, die dem Phosphorsäuregehalt proportional sind, beendigt der Genannte die Reaktion schon nach 10 Min., mithin ohne das Maximum der Färbung abzuwarten. Wegen des Gehaltes dieser Lösungen an noch nicht reduzierter Phosphormolybdänsäure ist die Färbung jedoch nicht so beständig wie die bei einer Reaktionszeit von 20 Min. erhaltenen Färbungen. Da für unsere Zwecke gerade die Beständigkeit der Anfärbungen von besonderer Bedeutung ist, haben wir uns für die längere, 20 Min. dauernde Reduktion entschieden. Die so erhaltenen Blaulösungen können nach dem Acetatzusatz, wenn gut verschlossen, bis zu 6 Stdn. lang stehen bleiben, ohne daß eine nennenswerte Veränderung eintritt, wohingegen die nach 10 Min. erhaltenen, mit Acetat fixierten Anfärbungen innerhalb von 2 Stdn. photometriert werden müssen. Unter dieser Einschränkung kann man auch ohne weiteres mit der kürzeren Reaktionszeit arbeiten; hierfür ist jedoch eine besondere Eichkurve anzufertigen.

Scheel verwendet für die Anfärbung von maximal 2,0 *mg* P_2O_5 5 *ccm* Reduktionslösung und 10 *ccm* Molybdänreagenslösung; die photometrischen Messungen wurden von ihm im Pulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiss, Jena, ausgeführt. Für das Arbeiten mit dem lichtelektrischen Meßgerät, das den colorimetrischen Verfahren in der analytischen Praxis ganz neue Wege öffnet und dessen wir uns bei unseren Versuchen ausschließlich bedienten, sind verdünntere Blaufärbungen erforderlich als sie beim Stufenphotometer Verwendung finden; die besten Ergebnisse werden nach unseren Erfahrungen mit Lösungen erzielt, die in 100 *ccm* 0,5—1,0 *mg* P_2O_5 enthalten. Bei diesen liegen dann die Ablesungen innerhalb eines Meßbereiches von etwa 45—90 Skalenteilen. Da wir einerseits nur die halbe Phosphorsäuremenge anwenden wie Scheel, andererseits die Reagenzien von diesem zweifellos reichlich bemessen sind, ergaben diesbezügliche Versuche die Möglichkeit, mit dem 5. Teil der von diesem angegebenen Mengen „Photo-Rex"-Lösung und Molybdänreagens auszukommen. Daß man damit ganz bedeutende Mengen Molybdän einspart, dürfte sicher begrüßt werden.

[1]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4 (49), 19 (1937).

Die Bereitung der Acetatlösung nehmen wir in etwas vereinfachter Weise vor. Während Scheel von 5 n-Natronlauge ausgeht, die er mit Essigsäure neutralisiert, kann man, wie wir festgestellt haben, die Acetatlösung durch einfaches Lösen einer der Schwefelsäure des Molybdänreagenses äquivalenten Menge Natriumacetat herstellen. Ein kleiner Überschuß an Acetat schadet nichts, wogegen ein Zuwenig, das sich durch Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar macht, zu vermeiden ist.

Um das Auffüllen des Reaktionskölbchens mit Wasser bis zur Marke nach beendigter Reaktion zu umgehen, verdünnen wir die Reagenzien von vornherein in entsprechender Weise, so daß eine gesonderte Wasserzugabe entfällt. Es wird nach Zugabe der erforderlichen Reagenzien und nach Beendigung der Reduktion einfach mit Acetatlösung zur Marke aufgefüllt. Dadurch wird eine Abmessung vermieden, was bei Massenuntersuchungen schon ins Gewicht fällt.

Wie wir uns überzeugt haben, üben bei der von uns eingehaltenen Arbeitsweise die in Thomasphosphat- und Superphosphatauszügen vorkommenden Begleitstoffe, insbesondere Kieselsäure, Citronensäure und Flußsäure (in Superphosphatauszügen), keinen störenden Einfluß aus. Die von Scheel vorgeschlagene Methodik mit direkter Abmessung von 1,0 *ccm* Phosphatauszug erscheint uns wegen der mit dem Abmessen derart kleiner Flüssigkeitsmengen verbundenen Ungenauigkeiten nicht ratsam; die von M. Popp und H. Westerhoff[1]) für die stufenphotometrische Phosphorsäurebestimmung angeregte Verdünnung im Verhältnis 1:10 ist für vorliegende Zwecke zu gering. Als am besten erwies sich eine Verdünnung von 10 *ccm* Thomasphosphatauszug auf 200 *ccm* bzw. von 10 *ccm* Superphosphatauszug auf 400 *ccm*. Von diesen Lösungen wurden je 10 *ccm* in 100 *ccm*-Kölbchen gebracht und in der weiter unten näher beschriebenen Weise reduziert. Die so erhaltenen Anfärbungen ergaben Ablesungen am Lichtmarkengalvanometer, die durchweg auf dem über 40 Skalenteilen liegenden, günstigsten Meßbereiche liegen. Die Färbungen zeigen während etwa 6 Stdn. eine für die Praxis genügende Beständigkeit. Es ist dabei darauf zu achten, daß die stets mitzuprüfende Standardlösung in genau gleicher Weise anzufärben und zu photometrieren ist, also insbesondere mit derselben Reduktions- und Ablesungszeit behandelt werden muß.

Auf Grund zahlreicher Versuche sind wir zu dem nachfolgend im einzelnen beschriebenen Arbeitsverfahren gelangt.

a) Arbeitsverfahren.

Man pipettiert mittels amtlich geeichter Normalpipette (20° C) genau 10,0 *ccm* des citronensauren Thomasphosphatauszuges (5 *g*/500 *ccm*) bzw

[1]) a. a. O.

der Superphosphatausschüttelung (20 *g*/1000 *ccm*) in ein amtlich geeichtes 200 *ccm*-, bei Superphosphaten 400 *ccm*-Normal-Kölbchen (20°C), füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf[1]) und schüttelt gut um. Sodann pipettiert man von dieser Lösung 10 *ccm* in ein amtlich geeichtes 100 *ccm*-Kölbchen (Reaktionskölbchen), fügt zur Oxydation von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff 1—2 Tropfen einer annähernd n-Kaliumpermanganatlösung zu, läßt einige Minuten (bis zur Entfärbung) stehen, gibt 5 *ccm* Reduktionsgebrauchslösung (Reagens 1) zu, schwenkt um, versetzt mit 50 *ccm* Molybdängebrauchslösung (Reagens 2), schwenkt nochmals um und läßt etwa 20 Min. lang stehen. Zum Schluß füllt man mit Acetatgebrauchslösung (Reagens 3) zur Marke auf, verschließt das Kölbchen, schüttelt um und photometriert innerhalb 6 Stdn. Zur Eichung behandelt man in gleicher Weise 5,0 — 6,0 — 7,0 — 8,0 — 9,0 — 10,0 *ccm* Eichgebrauchslösung (Reagens 4) entsprechend 0,5 bis 1,0 *mg* P_2O_5, die man im Reaktionskölbchen mit Wasser auf 10 *ccm* verdünnt. Mit der für 5 *ccm* Eichlösung (= 0,5 *mg* P_2O_5) erhaltenen Anfärbung wird das Lichtmarkengalvanometer genau auf Skalenteil 100 eingestellt. Sodann werden die Messungen mit den übrigen Eichlösungen vorgenommen und die erhaltenen Ablesungen in Abhängigkeit von dem betreffenden Phosphorsäuregehalt auf Millimeterpapier in Form einer Eichkurve eingetragen; aus dieser werden dann nach Multiplizieren mit 20 die gesuchten Phosphorsäurewerte entnommen. An Stelle der Eichkurve kann vorteilhaft auch eine aus dieser entwickelte Eichtabelle benutzt werden. Die Eichkurve bzw. Eichtabelle gilt so lange, wie unter denselben Arbeitsbedingungen und mit derselben Eichlösung gearbeitet wird. Will man aus irgendeinem Grund die Reaktionszeit abkürzen — die Reaktionszeit kann man auch auf 10 Min. abkürzen, es muß dann aber innerhalb 2 Stdn. photometriert werden —, so muß die Eichkurve unter Zugrundelegen dieser Reaktionszeit neu aufgestellt werden. Ebenso ist zu verfahren, wenn die Eichlösung aufgebraucht ist und bei den Analysenmessungen von einer neuen Standardlösung ausgegangen werden muß. Im eigentlichen Untersuchungsgang wird nur die 0,5 *mg* P_2O_5 entsprechende Eichlösung zum Einstellen des Lichtmarkengalvanometers auf Skalenteil 100 mit angefärbt und photometriert. Gelegentlich empfiehlt sich eine Kontrolle der Eichkurve.

b) Bereitung der Reagenzien.

1. Reduktionslösung (Reagens 1): 2 *g* Monomethyl-p-amidophenolsulfat („Photo-Rex", Merck), 10 *g* Natriumsulfit (rein, Merck) und 300 *g* Natriumbisulfit (reinst, Merck) werden zusammen in einem

[1]) Nimmt man die Ausschüttelung des Superphosphats mit nur 10 *g*/1000 *ccm* vor, wie wir früher schon empfohlen haben [P. Lederle, diese Ztschrft. **100**, 85 u. 86 (1935)], so wird die Verdünnung wie beim Thomasphosphat vorgenommen.

1 *l*-Kolben mit etwa 900 *ccm* destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen zum Lösen gebracht. Nach Abkühlen der Lösung füllt man zur Marke auf und bewahrt gut verschlossen in einer Flasche aus braunem Glas auf. Diese Vorratslösung hält sich lange Zeit. Gebrauchslösung: In 5 *ccm* Gebrauchslösung soll 1 *ccm* Vorratslösung enthalten sein. Da man je Bestimmung 5 *ccm* Gebrauchslösung benötigt, verdünnt man demnach z. B. für zehn Bestimmungen 10 *ccm* Vorratslösung mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm*.

2. Molybdänlösung (Reagens 2): Man löst 50 *g* Ammoniummolybdat (pro analysi, Merck) in einem Becherglas unter schwachem Erwärmen in etwa 400 *ccm* destilliertem Wasser. Nach dem Erkalten gibt man die Lösung in einen 1 *l*-Kolben, fügt unter Umschwenken 500 *ccm* einer 10 n-Schwefelsäure zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. [Die 10 n-Schwefelsäure wird bereitet durch Zugießen von 246 *g* konz. Schwefelsäure (D 1,84) zu etwa 250 *ccm* destilliertem Wasser; nach dem Erkalten wird mit Wasser bis zur Marke 500 *ccm* aufgefüllt.] Diese Vorratslösung hält sich in einer Flasche aus braunem Glas, gut verschlossen, lange Zeit. Gebrauchslösung: In 50 *ccm* Gebrauchslösung sollen 2 *ccm* Vorratslösung enthalten sein. Da man je Bestimmung 50 *ccm* Gebrauchslösung benötigt, verdünnt man demnach z. B. für zehn Bestimmungen 20 *ccm* Vorratslösung mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm*.

3. Acetatlösung (Reagens 3): Man löst 200 *g* wasserhaltiges Natriumacetat (Natrium acet. kryst.) mit destilliertem Wasser zu 1 *l*. Mit etwas Chloroform versetzt und gut verschlossen, hält sich die Lösung lange Zeit. Gebrauchslösung: In 35 *ccm* Gebrauchslösung sollen 7 *ccm* Vorratslösung, entsprechend 1,4 *g* Natriumacetat, enthalten sein. Da man je Bestimmung 35 *ccm* Gebrauchslösung benötigt, verdünnt man demnach z. B. für zehn Bestimmungen 70 *ccm* Vorratslösung mit destilliertem Wasser auf 350 *ccm*.

4. Eichlösung (Reagens 4): Man löst 1,9170 *g* Kaliumdiphosphat („Sørensen"), das längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden ist, mit destilliertem Wasser zu 1 *l*. Zur Haltbarmachung fügt man einige Tropfen Chloroform zu; 1 *ccm* soll 1 *mg* P_2O_5 entsprechen (Nachprüfung mit dem Molybdänfällungsverfahren nach N. v. Lorenz!). Gebrauchslösung: Man verdünnt genauestens 50,0 *ccm* Vorratslösung mit destilliertem Wasser zu 500 *ccm*; 1 *ccm* = 0,1 *mg* P_2O_5. Mit einigen Tropfen Chloroform versetzt und gut verschlossen, hält sich die Gebrauchslösung mehrere Wochen lang.

c) Ergebnisse und Nachprüfung des „Photo-Rex"-Verfahrens durch andere Anstalten.

Das „Photo-Rex"-Verfahren in der von uns ausgearbeiteten Modifikation eignet sich insbesondere für Reihenuntersuchungen. Wie zahlreiche Versuche ergeben haben, sind die Ergebnisse reproduzierbar; sie

zeigen mit den nach dem Standardverfahren von N. v. Lorenz erhaltenen Werten gute Übereinstimmung. Unsere Ergebnisse liegen im Mittel um 0,1% unter den Werten, die nach dem offiziellen Eisencitratverfahren erhalten werden, während diese um durchschnittlich 0,33% über den Lorenz-Werten liegen[1]). Durch entsprechende Eichung auf der Grundlage der Eisencitratwerte ließen sich die photometrischen Befunde ohne weiteres mit diesen in noch besseren Einklang bringen, was wir jedoch nicht für richtig halten.

Das von uns in Vorschlag gebrachte Verfahren ist in dankenswerter Weise von den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Darmstadt und Rostock einer Nachprüfung unterzogen worden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengefaßt. Die mittlere Abweichung der „Photo-Rex"-Werte von den Werten der Eisencitratmethode bei insgesamt 361 untersuchten Proben beträgt 0,13% P_2O_5.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

	Augustenberg	Darmstadt	Rostock
Anzahl der untersuchten Proben . . .	212	93	56
Anzahl der Proben, bei denen die „Photo-Rex-Werte" gleich sind den „Eisencitratwerten	8	6	1
Anzahl der Proben, bei denen die „Photo-Rex-Werte" unter den „Eisencitratwerten liegen	158	62	38
Anzahl der Proben, bei denen die „Photo-Rex-Werte über den „Eisencitratwerten" liegen	46	25	17
Mittlere Abweichung der „Photo-Rex-Werte" von den „Eisencitratwerten"	0,15%	0,10%	0,14%
Größte Abweichungen der „Photo-Rex-Werte" von den „Eisencitratwerten"	+ 0,34% — 0,44%	+ 0,23% — 0,42%	+ 0,29% — 0,51%
Größte Abweichungen der „Photo-Rex-Werte" von den „v. Lorenz-Werten"	+ 0,23% — 0,08%	—	—
Mittlere Abweichung der „Photo-Rex-Werte" von den „v. Lorenz-Werten"	0,10%	—	—
Größte Abweichungen der „Eisencitratwerte" von den „v. „Lorenz-Werten"	+ 0,46% ± 0	—	—
Mittlere Abweichung der „Eisencitrat-Werte" von den „v. Lorenz-Werten"	0,33%	—	—

[1]) Nebenbei zeigt sich auch hier wieder die bekannte Tatsache bestätigt, daß die nach dem Eisencitratverfahren gefundenen Werte einen höheren Phosphorsäurewert vortäuschen!

d) Vorteile des „Photo-Rex"-Verfahrens.

Die Vorteile des „Photo-Rex"-Verfahrens gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung sind folgende: Innerhalb derselben Zeit lassen sich bei Verwendung automatischer Pipetten zur raschen und bequemen Ausführung der zahlreichen Abmessungen der Reagenzien etwa doppelt soviele Bestimmungen ausführen wie auf gewichtsmäßigem Wege. Die Benutzung der durch das fortgesetzte scharfe Glühen stark dem Verschleiß ausgesetzten Platintiegel fällt weg, ebenso der Verbrauch an Heizgas oder elektrischem Heizstrom. Außerdem wird eine nicht unerhebliche Menge der zur Zeit knappen Citronensäure eingespart. Die für das photometrische Verfahren erforderlichen Reagenzien werden nur in kleinen Mengen benötigt (z. B. je Bestimmung 0,1 *g* Ammoniummolybdat) und sind, abgesehen vom Molybdän, billig; dieses kann jedoch leicht und fast restlos wiedergewonnen werden. [Nach erfolgter Oxydation der Rückstände mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung wird nach Ansäuern mit Salpetersäure das Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat in bekannter Weise ausgefällt.[1])]

Wir schlagen daher vor, künftig neben der vorgeschriebenen Ausfällung der Phosphorsäure in Düngemitteln nach dem Verbandsverfahren zur Kontrolle die übliche Parallelbestimmung nach der „Photo-Rex"-Methode vorzunehmen. Das Verfahren kann in der von uns ausgearbeiteten Arbeitsweise wegen seiner Einfachheit, Handlichkeit und Unempfindlichkeit, wegen der Schnelligkeit in seiner Ausführung und der Genauigkeit der damit erzielten Ergebnisse als geeignet angesehen werden, zur Bestimmung der Phosphorsäure in phosphorsäurehaltigen Düngemitteln allgemein eingeführt zu werden.

3. Einige Hinweise für den Gebrauch des Zeiss-Meßgerätes nach Schuhknecht-Waibel.

Zum Schluß sei noch auf einige Erfahrungen hingewiesen, die wir beim Arbeiten mit dem Zeiss-Meßgerät für Kalium- und Phosphorsäurebestimmung nach Schuhknecht-Waibel gesammelt haben, und die besonders den im Photometrieren noch Ungeübten instandsetzen werden, manche Fehler und Mißerfolge zu vermeiden. Sie werden in unserer Arbeit „Vergleichende photometrische Bestimmung der Phosphorsäure in den Keimpflanzenaschen nach Neubauer" an anderer Stelle ausführlicher besprochen.[2]) Hier sei nur kurz bemerkt, daß es zur Erzielung befriedigender Ergebnisse unerläßlich ist, folgende Punkte genau zu beachten: Einhalten einer möglichst niedrigen Anodenspannung, Verdunkelung des Arbeitsraumes gegen Tageslicht und Arbeiten bei stets

[1]) W. Lepper, vgl. diese Ztschrft. **120**, 459 (1940). — [2]) R. Herrmann, P. Lederle und O. von Metzen, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 1941 (im Druck).

ein und derselben künstlichen Lichtquelle, längeres Einspielenlassen der Spannungen bei geöffnetem Verschluß, Kontrolle der Nullstellung der Lichtmarke, gründliches Ausspülen der Küvette beim Übergang zu neuer Blaulösung, Erden der Apparatur u. a. m.

Zusammenfassung.

Das Molybdänblauverfahren von Zinzadze ist nachgeprüft worden; nur bei genauestem Einhalten der Arbeitsvorschrift, insbesondere der Wasserbadtemperatur, der Reaktionszeit und genauen Bemessung des Molybdänreagenses werden befriedigende Ergebnisse erzielt. Wegen dieser hohen Anforderungen an Sorgfalt und Genauigkeit erscheint das Verfahren für Massenuntersuchungen nicht geeignet.

Das von Scheel vorgeschlagene „Photo-Rex"-Verfahren mit Colorimetrieren im Stufenphotometer wurde ebenfalls einer Nachprüfung unter Verwendung des lichtelektrischen Phosphorsäure- und Kalium-Meßgerätes nach Schuhknecht-Waibel unterzogen. Das Verfahren gibt in der von uns vorgeschlagenen Ausführungsweise reproduzierbare Werte, die mit denen der gravimetrischen Methoden gut übereinstimmen. Das „Photo-Rex"-Verfahren bietet gegenüber diesen erhebliche Vorteile: Innerhalb derselben Zeit lassen sich etwa doppelt soviele Bestimmungen ausführen wie nach dem gewichtsanalytischen Verfahren; die Benutzung der durch das öftere Glühen stark der Korrosion ausgesetzten Platintiegel sowie der Verbrauch an Heizgas oder elektrischem Heizstrom fällt weg. Die Methode kann in der von uns erprobten Modifikation wegen ihrer Einfachheit, Schnelligkeit und Unempfindlichkeit sowie wegen der Genauigkeit der damit erhaltenen Werte zur Einführung an Stelle der gravimetrischen Verfahren empfohlen werden.

Es werden noch einige Hinweise für den Gebrauch des Zeiss-Meßgerätes nach Schuhknecht-Waibel gegeben.

Bestimmung restlicher Stickstoffmengen in Edelgasen.

Von

G. Heyne, E. Hille und F. Schaefer.

Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

[Eingegangen am 15. März 1941.]

Mit der zunehmenden Bedeutung elektrischer Entladungsröhren war die Aufgabe aufgetaucht, die kleinen Mengen Stickstoff, die in reinen Edelgasen sich noch befinden, zahlenmäßig zu erfassen. Es sind schon mehrfach Arbeitsweisen beschrieben, um Stickstoff neben Edelgasen mengenmäßig zu bestimmen. Sie beruhen darauf, daß in einer nach

Volumen und Druck gemessenen Gasmenge der Stickstoff an metallisches Calcium[1]) oder Lithium[2]) durch Erhitzen oder an Natriummetall unter dem Einfluß von Glimmentladungen[3]) gebunden wird und der Restdruck des von Stickstoff freien Gases wieder gemessen wird. Begreiflicherweise wird man hier auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten nur schwer unter 0,1 Vol.-% Stickstoff kommen. Gasdruckbestimmungen[4]), Wärmeleitfähigkeitsmessungen[5]) oder interferometrische Messungen[6]) sind einerseits nicht empfindlich genug, andererseits aber von der Art des Edelgases weitgehend abhängig und werden durch Verunreinigungen durch andere Edelgase empfindlich gestört. In Betracht zu ziehen ist noch der Vorschlag, auf optischem Wege, und zwar durch die Vergrößerung der Absorbierbarkeit einer Quecksilberbande durch Anwesenheit von Spuren Stickstoff, diesen zu bestimmen[7]). Dieser Weg ist aber bisher noch nicht zur Messung von Mengen unter 0,25 Vol.-% N_2 ausgebaut und erfordert außerdem ein etwas umfangreiches Sondergerät.

Für die Bestimmung kleiner Gehalte an Stickstoff in Edelgasen in der Größenordnung von 0,01 Vol.-% sollen hier zwei andere Wege gezeigt werden.

Es liegt nahe, die restlichen Mengen Stickstoff in Edelgasen chemisch zu binden und die Verbindung dann mikrochemisch zu erfassen. Hierzu wurden folgende Stickstoffverbindungen gewählt:

1. Magnesiumnitrid.
2. Stickstoffoxyde.

---

[1]) A. Sieverts und R. Brandt, Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 401 (1916); vgl. diese Ztschrft. **57**, 553 (1918). R. Brandt, DRP. 296115; durch Chem. Zentrbl. **88**, I, 353 (1917). O. Ruff und H. Hartmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **121**, 167 (1922). C. Leu, Helv. Chim. Acta **11**, 761 (1928); vgl. diese Ztschrft. **80**, 136 (1930). — [2]) W. Frankenburger, Ztschrft. f. Elektrochem. **32**, 481 (1926). H. Copaux, Bull. Soc. chim. de France [4] **51**, 989 (1932); vgl. diese Ztschrft. **95**, 277 (1933). J. H. Severyns, E. R. Wilkinson und W. C. Schumb, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 371 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 38 (1933). J. A. M. van Liempt und W. van Wijk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 310, 755 (1937); **58**, 964 (1939); vgl. diese Ztschrft. **113**, 448 (1938); **116**, 78 (1939). — [3]) W. W. Loebe und W. Ledig, Ztschrft. f. techn. Physik **6**, 287 (1925); vgl. diese Ztschrft. **73**, 155 (1928). — [4]) H. Filippo, Chem. Weekblad **26**, 567 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 864 (1930). — [5]) Fr. Lieneweg, Angew. Chem. **45**, 531 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 41 (1933). P. Gmelin und H. Grüss, Techn. Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens, in Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur, II, 4. Teil: Physikalisch-Chemische Analyse im Betriebe, S. 75 (1933). G. Heyne, Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 1099 (1925); vgl. diese Ztschrft. **73**, 153 (1928). — [6]) F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers u. des Mediziners, 3. Aufl., S. 223—27 (1939). G. Heyne, a. a. O. — [7]) H. Alterthum und R. Rompe, Ztschrft. f. techn. Physik **15**, 148 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 126 (1936).

Magnesiumnitrid.

Eine bekannte Arbeitsweise zur letzten Reinigung von Edelgasen besteht darin, daß man sie durch einen Hochspannungsbogen leitet, der zwischen Calcium- oder Magnesiumelektroden brennt[1]). Zur mengenmäßigen Stickstoffbestimmung wird ein etwa 4 *l* fassender Glaskolben von bekanntem Rauminhalt benutzt, der leergepumpt und in den dann das zu prüfende Edelgas mit bekanntem Druck von 15—25 *mm* Hg eingelassen und abgesperrt wird. In diesem Kolben sind zwei Elektroden angebracht, die mit Magnesiumschuhen versehen werden. Zwischen diesen wird ein Hochspannungslichtbogen von 500 Volt Klemmenspannung und etwa 100 mAmp.[2]) 4 Stdn. brennen gelassen. Dabei wird der Stickstoff durch das Magnesium der Elektrode und ebenso durch das im Lichtbogen zerstäubte Magnesium als Nitrid gebunden. Es wird dann Luft in den Kolben eingelassen, die durch eine Waschflasche mit konz. Salzsäure gegangen ist. Das fein verteilte Magnesiumnitrid bildet dabei Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid. Der Kolben wird darauf geöffnet und mit verdünnter Salzsäure ausgespült, ebenso werden die Magnesiumschuhe der Elektroden in Salzsäure gelöst. Der Stickstoff aus dem Edelgas liegt nun vollständig als Ammoniumchlorid in der Salzsäure gelöst vor; er wird mit Natronlauge als Ammoniak freigemacht, überdestilliert und maßanalytisch bestimmt. Dabei muß ein Gerät benutzt werden[3]), bei dem das Ammoniak mit Wasserdampf übergetrieben wird, da die Lösung beim Kochen des ausgeschiedenen Magnesiumhydroxydes wegen zum Stoßen neigt und außerdem durch den Dampfstrom auch die letzten Anteile Ammoniak sicher übergetrieben werden. Der Kolben ist mit dem Destillationsgerät durch Schliff verbunden. Das innere Kühlerrohr sowie das anschließende Überleitungsrohr sind aus Klarquarz gefertigt, um jegliche Alkaliabgabe zu vermeiden.

Nach dieser Arbeitsweise gelang es aber nur, den Stickstoff bestenfalls bis auf ein hundertstel Prozent herab zu bestimmen. Denn da das als Elektrode benutzte Magnesium nicht ganz frei von Nitrid zu bekommen war, störte ein Blindwert. Bei größeren Stickstoffmengen (etwa um 1%) schien aber die Stickstoffaufnahme nicht vollständig zu sein oder wenigstens lange Zeit zu beanspruchen.

Stickstoffoxyde.

Es wurde daher nach einer anderen Arbeitsweise Ausschau gehalten. Da lag es wiederum nahe, die klassische Arbeitsweise der Reinigung der Edelgase zu benutzen[4]), nämlich dem Gas überschüssigen Sauerstoff zu-

[1]) F. Born, Ann. d. Physik (4) **69**, 479 (1922). — [2]) Nach später in der Studiengesellschaft von H. Böhm angestellten Versuchen sollen 2 Amp. verwendet werden. — [3]) Aufbau wie Fig. 82 in W. D. Treadwell, Tabellen u. Vorschriften zur quantitativen Analyse S. 178 (1938). — [4]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 1, Edelgase, S. 1 (1926).

zusetzen, Funken durchschlagen zu lassen und die dabei sich bildenden Stickstoffoxyde in Lauge aufzufangen. Der in der Lauge gebundene Stickstoff kann dann auf verschiedene Weise bestimmt werden. So kann man ihn in salpetrige Säure überführen und colorimetrisch bestimmen oder ihn zu Ammoniak reduzieren, abdestillieren und titrieren.

Die Aufgabe der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs zerfällt dann in zwei Teile:

a) Bindung des Stickstoffs in der Lauge.

b) Bestimmung des gebundenen Stickstoffs,

1. colorimetrisch,
2. als Ammoniak.

a) Zur Bindung des Stickstoffs wird eine Kugel von 140 *mm* ∅ und 1100 *ccm* Inhalt benutzt, die mit zwei Elektroden aus Nickeldraht (2 *mm* ∅) und Einlaß für Gas und Lösung versehen ist (s. Abb. 14). In diese Kugel wird das zu untersuchende Edelgas mit einem Druck von etwa 400 *mm* Hg

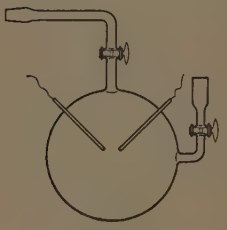

Abb. 14.

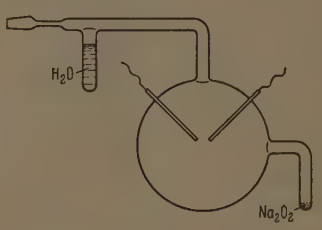

Abb. 15.

eingelassen. Durch die Bestimmung des Druckes ist bei bekanntem Inhalt die Menge des eingelassenen Gases hinreichend genau bestimmt. Durch das seitliche Ansatzrohr werden etwa 1 *ccm* 10%ige Natronlauge und 1 *ccm* 5%iges Wasserstoffperoxyd (beide Lösungen sind vorher zur Vertreibung gelöster Luft ausgekocht worden) eingesaugt; sodann wird das Lösungsgemisch leicht erwärmt. Dadurch entsteht hinreichend freier Sauerstoff, um den Stickstoffrest im Edelgas zu binden. Man verbindet die Elektroden der Kugel mit einem kräftigen Induktorium und läßt 4 Stdn. lang Funken in der Kugel überschlagen. Es wurden auch mehrere Versuche angestellt, in denen die Funkzeit erheblich verlängert wurde. Um ein Eindringen von Luft durch Undichtigkeiten der Hähne sicher zu vermeiden, wurde dazu die Kugel abgeschmolzen (Abb. 15). Die Sauerstoff abgebende Lauge wurde erst nach dem Abschmelzen bereitet aus Wasser, das in einem Ansatzröhrchen an der Zuleitung zur Kugel während des Auspumpens mit Kohlensäureschnee gekühlt worden war, und Natriumperoxyd, das in einem seitlichen Ansatzröhrchen der Kugel lag und mit dieser sorgfältig ausgepumpt wurde.

Durch diese Versuche erwies sich die Funkzeit von 4 Stdn. als ausreichend, zumindest für die Fälle, in denen der Stickstoffgehalt 0,03 Vol.-% nicht überstieg. Nach Beendigung des Ausfunkens wird die Lauge aus der Kugel in einen kleinen Erlenmeyerkolben übergespült und durch Kochen von unzersetztem Wasserstoffperoxyd befreit.

b) 1. Soll der Stickstoff auf colorimetrischem Weg bestimmt werden, so wird von der Lösung nur ein Teil, etwa ein bis vier Zehntel, gebraucht. Die Lösung wird daher in einen Meßkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und der gewünschte Teil entnommen. Da bei der Anfärbung selbst sehr geringe Mengen Wasserstoffperoxyd stören können, wird der entnommene Teil auf einen kleinen Raumteil eingekocht. In ihm liegt der Stickstoff teils als Nitrit, teils als Nitrat in wechselnden Verhältnissen vor. Zur colorimetrischen Bestimmung wurde die Reaktion nach L. Ilosvay[1]) mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin herangezogen, die sich bei strenger Einhaltung der Vorschrift auch für die quantitative Bestimmung in den hier verlangten Grenzen als genügend genau erwiesen hat. Sie verlangt, daß der zu bestimmende Stickstoff als Nitrit vorliegt. Nitrat muß also zu Nitrit reduziert werden. Das gelang mit dem weiter unten beschriebenen Bleipulver. Bei der Bestimmung ist streng darauf zu achten, daß die Lösung nicht vor der Zugabe der organischen Stoffe sauer wird, und zwar auch nicht vorübergehend. Denn das führt sofort zur Verflüchtigung von salpetriger Säure und daher zu Minderwerten. Ebenso eignet sich nur Schwefelsäure zur Neutralisation, nicht dagegen Salzsäure oder Essigsäure.

Es werden zu der Bestimmung folgende Reagenzien gebraucht:

1. Reagens auf salpetrige Säure. 0,5 *g* Sulfanilsäure werden in 150 *ccm* 30%iger Essigsäure gelöst, dann wird 0,1 *g* α-Naphthylamin in 20 *ccm* Wasser gekocht und das Gelöste in 150 *ccm* 30%ige Essigsäure gegossen; hierauf werden beide Lösungen gemischt.

2. Bleipulver. 100 *g* Bleiacetat (Merck) werden in 300 *ccm* Wasser gelöst; darauf wird Ameisensäure (konz.) zugegeben, solange sich noch ein Niederschlag bildet. Das ausgefallene Bleiformiat wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet. Die getrocknete Masse wird in 5 oder 6 Anteilen in einem Schiffchen von 200 *mm* Länge und 15 *mm* Breite im Stickstoffstrom auf 300—315° C erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Das ist nach etwa ½—1 Stde. der Fall. Das so entstandene Bleipulver wird nach dem Abkühlen in eine trockene Flasche geschüttet und, mit gut schließendem Glasstopfen verschlossen, aufbewahrt. Es ist mindestens einige Wochen lang haltbar, indessen empfiehlt es sich, es nach seiner Herstellung und nach längerem Stehen auf seine Reduktionswirkung zu prüfen. Bleiformiat des Handels ergab kein brauchbares Bleipulver.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **33**, 223 (1894).

3. Natriumnitritlösung, die 18,2 *mg* $NaNO_2$ im Liter enthält. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,01 *mg* N_2O_3 oder 0,0032 *ccm* N_2 bei Zimmertemperatur (20—22°) und durchschnittlichem örtlichen Luftdruck (758 *mm* Hg).

4. Kaliumnitratlösung, die 26,7 *mg* KNO_3 im Liter enthält und der Lösung 3 äquivalent ist. Die Kaliumnitratlösung dient dazu, das Bleipulver auf seine Reduktionswirkung zu prüfen. In der unten beschriebenen Weise behandelt, muß die Lösung eine weitgehend gleiche Rotfärbung geben wie ein gleicher Anteil Natriumnitritlösung ohne Reduktion mit Bleipulver.

5. 2%ige Schwefelsäure.

6. 0,5%ige Schwefelsäure.

7. 30%ige Essigsäure.

8. 18,2%ige Na_2SO_4-Lösung, der 10%igen NaOH-Lösung äquivalent.

Mit der oben erwähnten, zur Zerstörung des Wasserstoffperoxydes weitgehend eingekochten Lösung wird folgendermaßen verfahren:

Zu der Lösung wird 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann 2%ige Schwefelsäure bis zur Abschwächung der Rotfärbung, darauf 0,5%ige Schwefelsäure bis zur ganz schwachen Rotfärbung zugegeben. Die Lösung, die nunmehr 15—25 *ccm* einnimmt, wird mit 4 *g* Bleipulver versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad unter häufigem Umschwenken erwärmt, wobei sie sich wieder stärker rot färbt. Darauf wird sie wieder mit 0,5%iger Schwefelsäure so weit neutralisiert, daß sie nur noch schwach rot gefärbt ist, filtriert, in einem Neßlerrohr auf 50 *ccm* aufgefüllt und mit 2 *ccm* des Reagenses auf salpetrige Säure und 5 *ccm* 30%iger Essigsäure versetzt. Gleichzeitig werden Standardlösungen angesetzt mit 1 *ccm* 18%iger Natriumsulfatlösung (äquivalent 1 *ccm* 10%iger Natronlauge) und abgestuften kleinen Mengen Natriumnitritlösung. Die Rotfärbung, die bei der zu untersuchenden Lösung auftritt, wird mit der der Standardlösungen verglichen, am besten ½ Stde. nach Zugabe des Reagenses. Schwächere Färbungen halten mehrere Tage lang, stärkere flocken nach einigen Stunden aus.

Die Farbtiefe der Nitritlösung kann auch mit dem Pulfrich-Stufenphotometer gemessen werden. Man benutzt dazu das Farbfilter S 53 und meist eine Küvette von 10 *mm* Schichtdicke. Die Eichkurve verläuft linear, und 0,01 *mg* Stickstoff entspricht einer Extinktion von etwa 0,5.

Blindversuche mit der Natronlauge ohne Nitrit- oder Nitratzusatz werden ebenfalls durchgeführt, ein kleiner Stickstoffgehalt der Natronlauge und des Bleipulvers wird dabei in Rechnung gestellt.

b) 2. Außer der colorimetrischen Bestimmung hat sich auch die Stickstoffbestimmung nach A. Devarda[1]) bewährt. Dazu wird der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **33**, 113 (1894).

größte Teil oder die ganze Lösung aus dem Ausfunkgefäß gebraucht. Die durch Kochen vom größten Teil des Wasserstoffperoxydes befreite Lösung wird nach dem Abkühlen in den Kolben des Ammoniakdestillationsgerätes übergespült. Dieses Gerät ist das gleiche, wie es bei der Magnesiumnitrid-Methode verwendet worden ist (S. 413). Um jede Möglichkeit eines Stickstoffverlustes auszuschalten, wird die Vorlage des Destillationsgerätes (beschickt mit 2 *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure und so viel Wasser, daß die Öffnung des Einleitungsrohres mit Lösung bedeckt ist) an ihren Platz gestellt, bevor der Reduktionsansatz vorgenommen wird. Dann wird die stickstoffhaltige Lösung mit 2 *g* Devardalegierung versetzt und der Kolben mit der Lösung an den Destillationsaufsatz angeschlossen. Durch den Einfüllstutzen am Destillationsaufsatz werden 5 *ccm* 10%ige Natronlauge, die vorher zur Vertreibung letzter Reste von Ammoniak gut ausgekocht worden sind, zugegeben und mit der gleichen Raummenge destillierten Wassers nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit sehr kleiner Gasflamme angeheizt. Wenn nach etwa 15 Min. die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geraten ist, wird auch im Dampfentwicklungsgefäß das Wasser, das vorher unter Zusatz von Magnesiumoxyd gründlich ausgekocht worden ist, zum Sieden erhitzt. Der Dampfstrom wird 10 Min. durch den Destillationskolben hindurchgeleitet. Der Vorlagekolben wird jetzt so weit gesenkt, daß alle im Destillationsrohr haftende Flüssigkeit ablaufen kann, und schließlich wird das Rohr noch äußerlich abgespritzt. Die Rücktitration erfolgt mit 0,01 n-Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator.

Unter Einhaltung der oben geschilderten Vorsichtsmaßnahmen ist es möglich, sehr kleine Nitratmengen quantitativ zu bestimmen:

angewendet *mg* N (als KNO_3)	0,028	0,070	0,140
gefunden *mg* N	0,026	0,070	0,137

Bei der Berechnung der Raumteile Stickstoff im Edelgas ist zugrunde gelegt, daß 1 mMol Stickstoff (N_2) = 28 *mg* 24,2 *ccm* N_2 entspricht, wenn mit durchschnittlichem örtlichen Luftdruck (758 *mm* Hg) und Zimmertemperatur (20—22° C) gerechnet wird. Es entspricht dann 1 *ccm* 0,01 n-HNO_2- oder 0,01 n-HNO_3- oder 0,01 n-NH_3-Lösung 0,121 *ccm* N_2.

Als Beispiele seien hier einige Bestimmungen an Argonproben aufgeführt. Zumal seien hier die Bestimmungen durch Bindung an Magnesium und als Nitrit oder Nitrat an Natronlauge verglichen und bei letzterem die colorimetrische und die Ammoniakarbeitsweise. Außer der laufenden Nummer der Probe sind in der Zahlentafel die Arbeitsweise, die Funkdauer und das Ergebnis aufgezeichnet. Bei den Proben 1—4 war zur Bildung der Stickstoffoxyde ein kleineres zylindrisches Gefäß benutzt worden; daher konnte man mit einer geringeren Funkzeit auskommen. Bei sehr kleinen Stickstoffgehalten von 0,01 Vol.-% und weniger ist aber

ein solches kleines Ausfunkgefäß ungünstig, da der schwer zu vermeidende, an der Wand absorbierte Stickstoff zu hohe Werte vortäuscht. Probe 1 ist ein sehr reines Argon ($N_2 < 0{,}01\%$), dem 10% eines Argons mit 3% N_2 zugesetzt worden waren. Nach seiner Zusammensetzung sollte es also 0,31% N_2 enthalten (siehe Zahlentafel!).

Zahlentafel.

Probe Nr.	Arbeitsweise	Funkdauer Stdn.	Ergebnis % N_2
1	Mg-Nitrid	4	0,31
	Stickstoffoxyde col.	2	0,32
	„ „	3	0,34
	„ „	2	0,32
	„ „	2	0,36
2	Mg-Nitrid	4	0,39
	Stickstoffoxyde col.	2	0,39
	„ „	2	0,40
3	Mg-Nitrid	4	0,022
	Stickstoffoxyde col.	2	0,019
4	Mg-Nitrid	4	0,017
	Stickstoffoxyde col.	2	0,015
	„ „	2	0,018
5	Stickstoffoxyde als Ammoniak	4	0,027
	„ „ „	4	0,030
	„ „ „	23	0,032
6	Stickstoffoxyde col.	4	0,005
	„ als Ammoniak		0,004 *)
	„ col.	4	0,004
	„ als Ammoniak		0,004
	„ „ „	16	0,005
	„ „ „	16	0,005
7	Stickstoffoxyde als Ammoniak	4	0,010
	„ „ „	4	0,008
8	„ „ „	4	0,012
	„ „ „	4	0,011
9	„ „ „	4	0,026
	„ „ „	4	0,022

*) Bei den durch Klammern zusammengefaßten Ansätzen von Probe 6 war die Lösung aus dem Funkgefäß geteilt worden. Der Stickstoff wurde in einem kleinen Teil colorimetrisch, in dem größeren Teil als Ammoniak bestimmt.

Zusammenfassung.

Stickstoff in Edelgasen in Mengen von der Größenordnung um 0,01 Vol.-% kann chemisch bestimmt werden, entweder indem man ihn im Lichtbogen an Magnesium bindet und als Ammoniak bestimmt, oder indem man ihn in der Funkentladung an Sauerstoff bindet, die Stickstoffoxyde durch Natronlauge absorbiert und darin den Stickstoff colorimetrisch als Nitrit oder nach Reduktion mit Devardalegierung als Ammoniak bestimmt.

Unter Einhalten bestimmter Bedingungen ist die Ilosvayreaktion auch zur colorimetrischen Bestimmung von Nitraten oder Nitrit-Nitrat-Gemischen brauchbar.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

O. Fuchs. Elisabeth Egenolf.

Elektrische Methoden. Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxyd in Gasen, die weniger als 1% enthalten, nimmt T. Krasso[1]) in der Weise vor, daß eine gewisse Gasmenge durch 0,05 n-Baritlauge geleitet wird. Durch Messung der Leitfähigkeitsänderung dieser Lösung kann die Menge an aufgenommenem Kohlendioxyd berechnet werden.

Die Bestimmung der Gesamtsumme der in einem Wasser gelösten festen Bestandteile führen H. Gustafson und A. S. Behrmann[2]) mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit aus. Man verdünnt das zu untersuchende Wasser mit kohlendioxydfreiem Wasser derart, daß die Summe der gesamten gelösten Ionogene, als Calciumcarbonat ausgedrückt, mit Sicherheit unterhalb 0,001facher Normalität liegt; anschließend leitet man kohlendioxydfreie Luft hindurch, um die im Wasser gelöste freie Kohlensäure gänzlich zu verdrängen. Bestimmt man in dieser Flüssigkeit bei 22—28° C die elektrische Leitfähigkeit, so ergibt sich, daß eine höchstens 4%ige Abweichung des Befundes von dem aus der Summe der Millivale an Kationen und Anionen berechenbaren Leitfähigkeitswerte besteht. Hierdurch ist es auch umgekehrt möglich, aus der gefundenen Größe der Leitfähigkeit die Gesamtmenge der gelösten Salze, als Calciumcarbonat ausgedrückt, zu ermitteln.

Bestimmt man ferner die Alkalität eines Wassers durch Titration, so ist auch eine Angabe über die gesamte Menge aller Salze, die sich nicht von der Kohlensäure ableiten, leicht zu machen; auch diese werden bei der Berechnung als Calciumcarbonat ausgedrückt.

---

[1]) Techn. Kurir (ung.) 9, 63 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 1209 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 355 (1939).

Näheres über rechnerische Beispiele und über einige Anwendungen ersieht man aus der Originalarbeit.

Zur elektrometrischen Bestimmung von Feuchtigkeit in Gasen nach Komarow bemerkt B. Grinenko[1]), daß die Methode unbrauchbar wird, wenn das Gas saure oder basische Bestandteile enthält; diese werden nämlich von der Absorptionsflüssigkeit (Oxalsäure in Dioxan) auch aufgenommen.

Über die Bestimmung von Äquivalenzpunkten auf elektrometrischem Wege berichtet J. R. Gay[2]). Die Titration von EisenII-Ionen sowie von VanadinIV mit Dichromat-, CerIV- oder Permanganatlösungen gelingt gut bei Anwendung einer Platin-Anode als Indikator-Elektrode und einer Wolfram-Kathode als Bezugselektrode. Da während des Titrierens eine Polarisation nicht eintritt, so ist der Endpunkt visuell mit Hilfe eines Potentiometers oder eines Röhrenvoltmeters (vacuum-tube voltmeter) schnell zu finden, wobei man unter dauerndem Rühren die Maßlösung in Anteilen von je 0,05 *ccm* zufügt.

Es empfiehlt sich, die Elektroden mit Chromsäure zu reinigen und mit Wasser gut zu spülen. Danach glüht man die Platin-Elektrode über einer Alkoholflamme aus, während die Wolfram-Elektrode mit Schmirgel poliert oder besser in schmelzendes Natriumnitrit eingetaucht und mit Wasser abgespült wird.

Die Elektroanalyse des Silbers in Mengen von 0,2—1,0 *mg/ccm* wird von F. Hernler und R. Pfeningberger[3]) näher untersucht. Als Elektrolytzusätze dienen Salpetersäure, Schwefelsäure, Kaliumcyanid oder Ammoniumhydroxyd.

Die Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung ist nur quantitativ, wenn gegen Ende der Elektrolyse die Kathode ohne Stromunterbrechung mit Wasser abgespült wird; auch muß man nach dem Trocknen der Elektrode vor der Wägung mindestens 10 Min. warten, besonders wenn 50 γ oder mehr Silber abgeschieden sind. Die Badflüssigkeit soll vor Beginn der Elektrolyse nur 1—3 Tropfen freie konz. Salpetersäure sowie einige Tropfen Alkohol enthalten, um die Bildung von Silberperoxyd an der Anode zu verhüten. Bei einer Temperatur von 40—50° soll die angelegte Spannung 1,3—1,4 Volt betragen.

Statt Salpetersäure können auch 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und Wasser, Alkohol oder Weinsäure der Badflüssigkeit zugesetzt werden. Bei einer Abscheidung von weniger als 1 *mg* Silber muß auch hier die Kathode ohne Stromunterbrechung gewaschen werden. Vor der Wägung ist bei einer Menge von mindestens 50 γ Silber eine Wartedauer von 10—20 Min. einzuhalten. Bei einer angelegten Spannung von 1,3 Volt soll die Silberlösung rasch auf 80—90° erwärmt werden; gegen Ende der Elektrolyse soll die EMK etwa 1,7 Volt betragen.

Bedeutend unsicherer ist die Elektrolyse aus cyankalischer Lösung. Sie gelingt bei schwacher Erwärmung nur, wenn eine 3%ige, frisch dar-

[1]) Neuheiten Techn. (russ.) **7**, 43 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3124 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 383 (1939). — [3]) Mikrochemie **25**, 208 (1938).

gestellte Lösung eines ganz reinen, cyanatfreien Kaliumcyanids als Elektrolytzusatz dient; dieser soll so bemessen sein, daß er zur Bildung des komplexen Kaliumsilbercyanids gerade ausreicht. Es empfiehlt sich noch die Zugabe von n-Ammoniumsulfatlösung und gelegentlich von 1—2 Tropfen n-Kalilauge bei einer Spannung von 3,5—4 Volt.

Recht gut gelingt die Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung. Als Zusatz zur schwach erwärmten Silberlösung eignet sich 25%iges Ammoniak bei einer Spannung von 1,3—1,4 Volt.

Alle erwähnten Elektroanalysen werden mit Hilfe der von den Verfassern[1]) vorgeschlagenen Apparatur mit Auswaschvorrichtung durchgeführt. O. Fuchs.

Wasserbestimmung. Über die Anwendung der Carbidmethode zur Schnellbestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit in Carnalliten berichtet M. Tichomirow[2]). In einem Reaktionsgefäß, das mit einer Hempelschen Gasbürette in Verbindung steht, ist ein kleiner Zylinder am Boden eingeschmolzen. Um den Zylinder herum werden 3 *g* Carnallit, gegebenenfalls mit Schrot gemischt, eingewogen, während im Zylinder sich 150 *g* Calciumcarbid befinden. Als Sperrflüssigkeit in der mit Niveaukugel versehenen Gasbürette dient eine mit Acetylen gesättigte Kochsalzlösung.

Nachdem man den Flüssigkeitsstand in der Bürette bei Atmosphärendruck abgelesen hat, gießt man das Calciumcarbid durch geschicktes Neigen des gesamten Reaktionsgefäßes auf den Carnallit, worauf die Acetylenentwicklung einsetzt. Nach 5 Min. hat sich die endgültige Raummenge an Acetylen gebildet. Man liest wiederum unter gleichen äußeren Bedingungen und nach Nivellierung das Gasvolumen ab und berechnet daraus die Feuchtigkeit des Carnallits. Bei einem absoluten Fehler von 0,1—0,2% beträgt der relative Fehler 0,6—10%.

Über eine Schnellbestimmung von Feuchtigkeit in flüssigem Ammoniak bei — 35° C berichtet W. A. Plesskow[3]). Eine genau abgewogene Menge Natrium wird in das zu untersuchende Ammoniak eingetragen, wobei sich vorhandenes Wasser sofort zu Natriumhydroxyd und Wasserstoff umsetzt. Der übrige, nicht oxydierte Anteil des Natriums löst sich mit charakteristisch tiefblauer Farbe im Ammoniak auf und kann mit Wasser bis zum Verschwinden der Färbung tropfenweise titriert werden. Mit geeigneter Apparatur gelingt die Titration in 10—15 Min. 0,01% Wasser kann mit einem relativen Fehler von 2—3% bestimmt werden.

Durch Spuren Kupfer wird die verhältnismäßig träge Reaktion beschleunigt; jedoch muß es eisenfrei sein, da das Eisen eine Umsetzung des metallischen Natriums mit Ammoniak unter Amidbildung bewirkt.

---

[1]) Mikrochemie **21**, 116 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 421 (1938). — [2]) Kali (russ.) **7**, 26 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 191 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 177 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 125 (1938).

Zur genauen Messung der Luftfeuchtigkeit schlägt S. Zamenhof[1]) vor, diese nur mit Hilfe des Calorimeters statt Psychrometers vorzunehmen. Nach Ansicht des Verfassers findet nämlich während des Verdampfens des Wassers in Luft nicht nur ein Austausch von Dampf statt, sondern die Verdunstungskälte teilt sich der Luft gleichzeitig mit. Die Wärmeabgabe läßt sich jedoch leicht ermitteln und daraus der Feuchtigkeitsgehalt berechnen. O. Fuchs.

Gasanalyse. Eine einfache Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung von in Wasser gelösten Gasen beschreibt R. Preuner[2]). 500 *ccm* der Wasserprobe werden nach Behandlung mit 20 *ccm* Paraffinöl im Scheidetrichter mit einem fast evakuierten Gefäß (4—7 *mm* Quecksilbersäule) von 750 *ccm* Inhalt in Verbindung gesetzt. Hierbei strömen die gelösten Gase fast quantitativ in dieses Gefäß über. Nach Auffüllen mit reinem Stickstoff auf Atmosphärendruck wird die Gasmischung in bekannter Weise analysiert, wobei man die schweren Kohlenwasserstoffe langsam durch Oleum absondert.

Da bei Leuchtgas, das in Wasser gelöst ist, ein höherer Prozentsatz an Kohlenoxyd als üblich gefunden wird, vermutet der Verfasser, daß dieses Gas in Wasser bedeutend besser löslich ist als Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd geringer Konzentration bemerken H. A. J. Pieters und K. Penners[3]), daß die „nasse Jodpentoxydmethode" nur bis zu 0,1% Kohlenoxyd herunter genaue Ergebnisse liefert. Für Gehalte von 0,1—0,003% Kohlenoxyd ist die Blutmethode sehr geeignet, die sich bekanntlich der Absorptionsspektren des Kohlenoxyds in Blut bedient.

Zur kontinuierlichen Messung des Kohlendioxydgehaltes, insbesondere in Luft, schlagen R. J. Winzler und J. P. Baumberger[4]) ein photometrisches Verfahren vor. Unter Verwendung eines Vergleichsgases mit bekanntem Kohlendioxydgehalt läßt man die Gasströme je durch eine Standard-Methylrotlösung mit dem p_H-Wert 5,1 hindurchstreichen. Die von einer konstanten Lichtquelle ausgesandte Strahlung trifft nach Durchgang durch die Methylrotlösungen auf Photozellen, wobei die erzeugten Photoströme mit Hilfe sehr empfindlicher Galvanometer gemessen werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der ursprünglichen zur geschwächten Strahlung kann man den Kohlendioxydgehalt berechnen. Diese Methode ist auf etwa 0,4% genau, doch versagt sie, wenn mehr als 50% Kohlendioxyd vorhanden sind.

Zur Kontrolle schlagen die Verfasser vor, noch den Sauerstoffgehalt des Gasgemisches mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode zu bestimmen. Störende Gase, wie Schwefeldioxyd und Ammoniak, sind stets vor Ausführung der Bestimmung zu absorbieren.

---

[1]) Gesundheitsing. **61**, 169 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 475 (1939). — [2]) Arch. f. Hyg. u. Bakt. **119**, 349 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 125 (1938). — [3]) Gas **58**, 252 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2975 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 371 (1939).

Über die Anwendung von ChromII-chlorid- oder ChromII-sulfatlösungen zur Absorption von Sauerstoff in der Gasanalyse berichtet J. R. Branham[1]). ChromII-salzlösungen absorbieren zwar freien Sauerstoff gut und vollständig, jedoch ist ihre geringe Haltbarkeit sehr hinderlich. Infolge ihrer großen Neigung, in ChromIII-verbindungen überzugehen, zerfällt eine saure ChromII-chloridlösung allmählich unter Wasserstoffentwicklung, während ChromII-sulfatlösungen nach und nach sogar Schwefelwasserstoff abspalten:

$$2\,CrCl_2 + 2\,HCl = 2\,CrCl_3 + H_2.$$

$$8\,CrSO_4 + 5\,H_2SO_4 = 4\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2S + 4\,H_2O.$$

Im ersteren Falle verursacht die Wasserstoffentwicklung nur einen geringen Fehler; hingegen ist die Verwendung von ChromII-sulfat dann nicht geboten, wenn metallisches Quecksilber als Sperrflüssigkeit dient, denn der entstehende Schwefelwasserstoff würde dieses allmählich mit Quecksilbersulfid verunreinigen.

Zur Darstellung der ChromII-salzlösungen empfiehlt der Verfasser die Reduktion der leicht zugänglichen ChromIII-salze mit amalgamiertem Zink.

Die Genauigkeit der Sauerstoffbestimmung beträgt in Gemischen mit Stickstoff 0,04%.

Über die mikroanalytische Bestimmung von Gasen sowie von Gaswasser berichten C. H. Prescott und J. Morrison[2]). Die sehr handliche Pyrexglasapparatur benötigt für jede Analyse nur 5—25 *cmm* Gas im Normalzustand. Sie ermöglicht die genaue Erfassung von Wasserdampf, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff neben geringen Mengen an Sauerstoff oder Methan. Vor dem Einlassen der Gasprobe wird die gesamte Apparatur mit Hilfe einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert, wobei eine Ölpumpe das erforderliche Vorvakuum erzeugt.

An Reagenzien benötigt man je 0,3 *g* Kupferoxyd, Magnesiumperchlorat und Natronkalk (soda lime) sowie Platinfäden. Das Kupferoxyd wird bei 350° an der Luft vorbehandelt und gelangt während der Analyse bei 300° zur Anwendung, um Wasserstoff und Kohlenoxyd zu verbrennen. Magnesiumperchlorat und Natronkalk werden bei 250° ½ Stde. ausgetrocknet. Das erstere ist sehr hygroskopisch und dient zur Absorption von Wasserdampf, aber unter gewissen Bedingungen auch von Wasserstoff, wobei dieser zu Wasser oxydiert wird. Der Natronkalk absorbiert wie üblich nur Kohlendioxyd, und zwar das vorhandene wie auch das durch Verbrennung von Kohlenmonoxyd entstehende Gas. Die zur Durchführung langsamer Verbrennungen vorgesehenen Platinfäden werden bei 1000° im Vakuum ausgeglüht und danach mit reinem Wasserstoff beladen. Das nicht aufgenommene Gas wird mit Magnesiumperchlorat oxydiert, die Platinfäden werden nach dem Reinigen mit Wasser im Kohlendioxydstrom getrocknet.

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 45 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2797 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 230 (1939).

Enthält das zu untersuchende Gasgemisch neben Feuchtigkeit nur Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Stickstoff und wenig Sauerstoff, so werden zunächst Wasserdämpfe durch Magnesiumperchlorat, Kohlendioxyd durch Natronkalk absorbiert. Den Gasrest leitet man über Platinfäden, wobei der Sauerstoff mit dem vorhandenen Wasserstoff und Kohlenmonoxyd unter Wasser- und Kohlendioxydbildung reagiert. Die beiden Oxydationsprodukte werden wiederum durch Magnesiumperchlorat und Natronkalk aufgenommen; die Restvolumina ergeben die Möglichkeit, den gesamten Sauerstoff und die mit ihm umgesetzten Mengen an Wasserstoff und Kohlenoxyd zu berechnen. Zur Erfassung des Restes der beiden letzteren leitet man das Gas jetzt mehrere Male bei 300° über Kupferoxyd, wobei der entstehende Wasserdampf und das Kohlendioxyd wiederum durch Magnesiumperchlorat und Natronkalk absorbiert werden. Das Restgas ist nur noch Stickstoff.

Ist Methan statt Sauerstoff vorhanden, so wird es durch Kupferoxyd bei 300° nicht oxydiert; jedoch ist unerläßliche Voraussetzung hierfür, daß jede Spur an Sauerstoff fehlt. Das Methan wird sich dann mit Stickstoff gemeinsam im Restgas vorfinden. Nach Durchmischung mit der 2,5—3fachen Raummenge an Sauerstoff wird es in der Explosionspipette zur Reaktion gebracht. Aus der nach dem Abkühlen über Magnesiumperchlorat erfolgten Volumenkontraktion kann das Methan sofort berechnet und aus der Differenz der Stickstoffgehalt ermittelt werden.

Der relative Fehler des Verfahrens beträgt nach Ansicht der Verfasser rund 2%, für sehr geringe Anteile jedoch 5—7%.

Über den Gebrauch der Palladiumröhre in der Gasanalyse berichtet A. G. Fleiger[1]). Es handelt sich darum, in einem Gasgemisch 95 oder mehr Volumprozent Wasserstoff neben Kohlendioxyd, -monoxyd, Methan, schweren Kohlenwasserstoffen und Stickstoff abzutrennen und zu bestimmen. Zunächst werden mit Hilfe flüssiger Luft Kohlendioxyd und schwere Kohlenwasserstoffe durch Verdichten entfernt. Hierauf wird das Restgas durch eine elektrisch auf 300° geheizte Palladiumröhre geleitet, die von einem hochevakuierten Raum umgeben ist. Unter diesem Einfluß diffundiert der gesamte Wasserstoff in den evakuierten Mantelraum, so daß er ohne weiteres der direkten Bestimmung zugänglich ist.

Aus dem Palladiumrohr wird der Gasrest, der nur noch aus Kohlenoxyd, Methan und Stickstoff besteht, bei 275° über Kupferoxyd geleitet. Hierbei verbrennt nur Kohlenoxyd; das entstehende Dioxyd wird wiederum bei — 180° eingefroren und das Restgas mit Kupferoxyd bei 800° verbrannt. Jetzt erst wird das gesamte Methan nach P. Raßfeld[2]) erfaßt. Das gebildete Kohlendioxyd und der Wasserdampf werden wiederum bei — 180° ausgeschieden, so daß der Stickstoff direkt gemessen werden kann.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 544 (1938). — [2]) Gas- u. Wasserfach **72**, 344 (1929); vgl. diese Ztschrft **82**, 85 (1930).

Wie der Verfasser bemerkt, hat sich das Palladiumrohr nach F. Paneth und K. Peters[1]) bestens für Gasgemische bewährt, die höchstens 9% Kohlenmonoxyd und 5% Methan enthalten.

Platiniertes Silicagel verwenden K. A. Kobe und W. I. Barnet[2]) als Katalysator zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch Verbrennung. Das in der Gas- und Elementaranalyse übliche Kupferoxydrohr wird durch eine Röhre ersetzt, die etwa 1 *g* platiniertes Silicagel enthält. Wasserstoff wird hierbei im Gemenge mit Luft oder Sauerstoff bei 100° C vollständig zu Wasser oxydiert, während Methan, Äthan und besonders höhere Kohlenwasserstoffe erst bei 610° quantitativ verbrannt werden. Die unerläßliche Vorbedingung hierzu ist jedoch die völlige Abwesenheit von Kohlenoxyd, das man zuerst durch Absorption entfernen muß. Weiterhin ist auch der indirekte Weg möglich, indem man Wasserstoff und Methan gemeinsam bei 610° oxydiert und aus der nach Abkühlung eingetretenen Volumenkontraktion und dem entstandenen Kohlendioxyd die Mengen beider Gase berechnet.

Wie die Verfasser bemerken, wird ein Gemisch von Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd bei 620° mit Sauerstoff über platiniertem Silicagel vollständig verbrannt, so daß man auch hier in bekannter Weise aus der Volumenkontraktion, dem gebildeten Kohlendioxyd und dem Restvolumen an freiem Sauerstoff die drei Gase indirekt bestimmen kann.

Zur Konzentrationsbestimmung von Gasen benutzt M. Weingeroff[3]) den von A. G. Bell entdeckten und von J. Tyndall und von W. Röntgen näher untersuchten Effekt, daß periodisch in Gase eingestrahltes, grelles Licht schwache akustische Resonanz hervorruft. Als Lichtquelle dient die bekannte Nernst-Lampe (Nernstscher Stift), deren Strahlung durch Reflexion an vernickeltem Messing verstärkt wird. Das erzeugte Lichtbündel gelangt über eine mit Öffnungen versehene, drehbare Scheibe in ein die Gasprobe enthaltendes Absorptionsrohr. Die eine Grundfläche des zylinderförmigen Absorptionsrohres stellt ein Sylvinfenster dar, durch das die Lichtstrahlen einfallen, während die andere Seite durch ein Telephon begrenzt wird. Die in diesem durch das periodisch belichtete Gas erzeugten Schwingungen werden auf elektrischem Wege verstärkt. Eine am Absorptionsrohr seitlich angebrachte offene Röhre dient als Resonator, um die Lautstärke des erzeugten Tones auf ein Maximum heraufzusetzen. Es soll nach diesem Verfahren gelingen, die Konzentration von Kohlendioxyd bis auf 0,2% genau zu bestimmen.

Zum Schluß gibt der Verfasser noch weitere Hinweise zur Verfeinerung seiner Methode. O. Fuchs.

Optische Methoden. Zur spektralanalytischen Bestimmung geringer Legierungsbestandteile benutzt A. Waldchen[4]) eine

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **134**, 353 (1928); vgl. diese Ztschrft. **80**, 136 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 139 (1938). — [3]) Compt. rend. Doklady (russ.) **19**, 687 (1938). — [4]) Foundry **65**, 41, 130 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2407 (1938).

gedämpfte Funkenanregung mit einer Spannung von 40000 Volt. Auf diese Weise können noch 0,20—3,00% Kupfer, 0,09—1,25% Molybdän, 0,10—2,00% Nickel, 0,35—1,25% Mangan, 0,10—1,50% Chrom und 0,50—4,00% Silicium bequem erfaßt werden.

Über die von der Fluorescenz herrührenden Fehlerquellen bei der Ausführung spektrophotometrischer Messungen berichten K. S. Gibson und H. J. Keegan[1]). Wird die Untersuchungssubstanz von spektral zerlegtem Licht beleuchtet, so muß man die zurückgeworfene Strahlung vor der Photometrierung nochmals spektral zerlegen, um keine Fälschung durch das in der Probe angeregte Fluorescenzlicht zu erhalten. Auf Grund umfangreicher Versuche schlagen die Verfasser vor, die Probe zwischen zwei photoelektrischen Spektrometern aufzustellen. Von diesen hat das erstere die Aufgabe, die gewünschte Wellenbande zu isolieren, während mit Hilfe des zweiten das von der Probe ausgestrahlte Streu- und Fluorescenzlicht analysiert und photometrisch bestimmt wird.

Über die photoelektrische Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Lösungen berichten A. Fujita und T. Sakamoto[2]). Für den Wellenbereich von 300—730 mμ benutzen die Verfasser eine gewöhnliche Kinolampe als Lichtquelle, während für den Wellenbereich von 190—300 mμ ein Wasserstoffrohr mit Quarzfenster dient. Zur Herstellung monochromatischer Strahlung wird das Licht stets durch einen Monochromator und durch eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht filtriert. Für das Gebiet 300—730 mμ hat sich zur Messung der durch die Probelösung geschwächten Strahlung die Caesium-Vakuumzelle aus Vitaglas gut bewährt, während der unter 300 mμ liegende Wellenbereich von einer Cadmiumphotozelle aus Quarz aufgenommen wird. Die sehr schwachen Photoströme von etwa 10^{-10} bis 10^{-12} Amp. werden durch ein geeignetes Röhrengerät verstärkt.

Photoelektrische Sedimentationsmessungen führen C. Enders und A. Spiegl[3]) dadurch aus, daß sie mit Hilfe des bekannten Colorimeters nach Lange relative Sedimentationskurven aufnehmen. Diese ermöglichen die Ermittlung der Absetzgeschwindigkeiten.

Eine Interpolationstabelle für die Beziehung zwischen Brechungsindex und Normalität für reine Salzsäure und für reine Natronlauge ist von A. L. Olsen und E. R. Washburn[4]) aufgestellt worden. Die berücksichtigten Temperaturen sind 20, 25 und 30°C. Für Salzsäure bis zu 4facher und für Natronlauge bis zu 3facher Normalität sind die Brechungskoeffizienten bestimmt worden. Die Fehler betragen bei Ausführung vergleichender Bestimmungen 1,0% für 0,1 n-, 0,1% für n- und 0,05% für 4 n-Salzsäure sowie 1% für 0,1 n-, 0,1% für n- und 0,03% für 3 n-Natronlauge. O. Fuchs.

[1]) Bull. Americ. Phys. Soc. **13**, 10 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 559 (1938). — [2]) Journ. Biochemistry **25**, 193 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4283 (1938). — [3]) Chem. Ztg. **61**, 1002 (1937). — [4]) Trans. Kansas Acad. Sci. **40**, 117 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4284 (1938).

Temperatur- und Wärmemessung. Zur empfindlichen Temperatur- und Druckmessung benutzt S. Zamenhof[1]) die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Konstantandrahtes von 0,05 *mm* Dicke. Die Längenänderungen, die den Widerstandsänderungen proportional sind, werden dadurch bewirkt, daß der Konstantandraht in die Quecksilbersäule eines Thermometers oder Manometers tief hineinragt. Ein Steigen der Quecksilbersäule muß daher die Länge des Drahtes in Luft und damit auch seinen Widerstand verringern, während das Umgekehrte beim Fallen des Quecksilberspiegels stattfindet. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die erwähnte Art der Temperaturmessung diejenige, die mit einem Platinwiderstandsthermometer durchgeführt wird, an Empfindlichkeit übertrifft; ein mit dem obigen Manometer bestimmter Druck kann auf 0,01 *mm* Quecksilbersäule genau angegeben werden.

Zur genauen Bestimmung des Mischschmelzpunktes im Mikroschmelzpunktapparat nach L. Fuchs[2]) empfiehlt Elsa Suomalainen[3]), die Untersuchungs- und die Vergleichsprobe gemeinsam aufzulösen. Die Lösung wird auf einem Uhrglase vorsichtig abgedampft und die Mitte des erhaltenen Rückstandes zur Schmelzpunktbestimmung benutzt.

Über eine bequeme und genaue Methode zur Bestimmung thermischer Daten gasförmiger Brennstoffe berichtet W. A. McGlashen[4]). Im „Wasserdurchlauf-Calorimeter", das man nicht zu eichen braucht, werden die thermischen Größen rasch und sicher erfaßt. Die relative Feuchtigkeit der Verbrennungsluft wird mit einem Feuchtigkeits- und Temperaturkontrollinstrument geprüft.

Auf Grund eigener Versuche erörtert F. W. Quass[5]) die Bestimmungen mit dem Bombencalorimeter. Hierzu stellt der Verfasser Formeln für die Abkühlungskorrektionen auf.

Über ein einfaches Differentialcalorimeter berichtet N. Fontell[6]). Für die Lösungswärme von Kaliumchlorid in Wasser findet der Verfasser einen Wert, der mit demjenigen von E. Lange und J. Monheim[7]) gut übereinstimmt. Liegen die Lösungswärmen zwischen — 35 und — 350 cal., so ist das Verfahren bei einem Wasserwert von 1000 *g* und einer Temperaturschwankung von 0,00015° C auf 0,1% genau.

O. Fuchs.

Apparate. Um Schwefelwasserstoff in geruch- und gefahrloser Weise in mehrere Kolben mit Flüssigkeiten einzuleiten, verschließt I. Lin[8]) die Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen.

---

[1]) Acta physic. polon. **7**, 1 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 186 (1939). — [2]) Mikrochim Acta **2**, 317 (1937). — [3]) Suomen Kemistilehti **11** B, 8 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 122 (1938). — [4]) Gas **14**, 26 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1414 (1939). — [5]) Journ. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **38**, 413 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2155 (1938). — [6]) Soc. Sci. fenn., Comment. phys.-mathem. **10**, Nr. 5 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3839 (1938). — [7]) Ztschrft. f. physikal. Chem. A **149**, 51 (1930). — [8]) Journ. chem. Education **15**, 545 (1938).

Durch die eine Bohrung führen Zuleitungsrohre, während kurze Ableitungsrohre durch die zweite Bohrung geführt sind. Die oberen Enden der letzteren sind durch T-Stücke leitend miteinander verbunden, so daß der unverbrauchte Schwefelwasserstoff wieder gesammelt und nutzbar gemacht wird. Zur Vermeidung von Bruchgefahr werden die T-Stücke durch engschließende Schläuche verbunden und mit Eisendraht befestigt.

Eine einfache Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Niederschlägen in Saugtiegeln beschreibt M. Meyer[1]). Zu diesem Zweck wird eine Saugflasche (Abb. 16), die das Lösungsmittel enthält, mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Der Saugtiegel, der auf ein bis an den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr aufgesetzt ist, befindet sich oberhalb der Saugflasche in einem nach außen luftdicht verschlossenen Zylinder. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt ein Steigrohr für die in der Saugflasche befindliche Flüssigkeit. Sein unteres Ende liegt höher als dasjenige des Trichterrohres; das obere Ende mündet in den den Tiegel umgebenden Zylinder, so daß Flüssigkeit, die durch Überdruck im Steigrohr langsam emporsteigt, über einen kleinen Niveauregler in den Tiegel tropft. Ein drittes mit Hahn versehenes Rohr ist durch den Stopfen der Saugflasche geführt und dient zum Nachliefern von Wasser, um wäßrige Flüssigkeiten gegebenenfalls zu verdünnen.

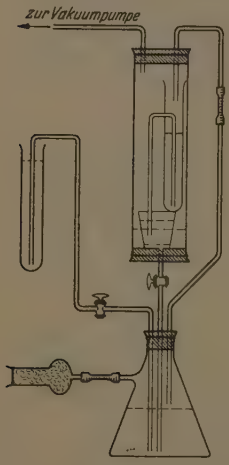

Abb. 16.

Das Ansatzrohr der Saugflasche ist durch einen Wattepfropfen gegen Verunreinigung geschützt. O. Fuchs.

Über einfache Hilfsmittel des Glasblasens berichtet W. A. Carlson[2]). Um Luft in Röhren einzublasen, bedient man sich eines aufzusetzenden Gummischlauchs als Mundstück. Auf diese Weise kann man den eingeblasenen Luftstrom durch Aufbeißen mit den Zähnen nach Bedarf unterbrechen. Sehr gut eignet sich das Mundstück einer kleinen Pfeife, wobei man durch Auflegen der Zunge den Luftstrom regelt.

Soll das Ende eines Glasrohres nach außen hin konisch erweitert werden, so dreht man einen runden oder mehrseitigen Kohlestift, der mit Bienenwachs eingerieben ist, in das noch glühende, weiche Rohr ein. Zur Herstellung einer Verjüngung aber schiebt man das glühende Rohrende zwischen zwei Holzbrettchen ein, die im spitzen Winkel gegeneinander geneigt sind und eine gemeinsame Kante bilden. Das Glasrohr muß dauernd um seine eigene Achse, die zu jener senkrecht steht, gedreht werden.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 369 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 644 (1938).

Hat man einen Glaskörper, der zwei parallele Rohrenden trägt, mit den Enden eines ähnlich konstruierten Glasgerätes zu verschmelzen, so empfiehlt es sich, zunächst zwei gegenüberstehende Rohrmündungen mit einem Isolierband luftdicht zu verbinden und mit dem Aneinanderschmelzen der anderen Rohrstücke zu beginnen. Sind diese gut verschmolzen, so entfernt man nach dem Abkühlen das Isolierband von den beiden anderen Rohrenden und schmelzt auch diese aneinander.

O. Fuchs.

In einer Untersuchung über Siebanalysen benutzt D. Mac Calman[1]) verschiedene Maschengrößen, um irgendeine genaue Beziehung zwischen Siebwert und Siebabmessungen zu finden. Diese besteht aber nach Ansicht des Verfassers nicht. Es können daher nur Angaben über die Verteilung einer Substanz nach Fraktionen gemacht werden.

O. Fuchs.

Über eine neue Methode für die Untersuchung der Adsorption berichtet J. J. Trillat[2]). Mit Hilfe einer Grenzflächenwaage werden die zeitlichen Veränderungen der Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten auf photographischem Wege selbsttätig festgelegt. Enthält eine der beiden Flüssigkeiten polare Moleküle, so liefert deren Adsorption an der Grenzfläche nach der Gibbsschen Regel[3]) gut auswertbare Kurven, die sehr empfindliche analytische Bestimmungen zulassen. Hervorgehoben wird die Ermittlung der Acidität, der Schlüpfrigkeit, des Raffinationsgrades und der Alterung von Schmierölen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Weiterhin lassen sich vergleichende Untersuchungen an gewöhnlicher, an acetylierter und an nitrierter Baumwolle ausführen. O. Fuchs.

Über die Anwendung von schwerem Wasser als Reagens zur Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten berichtet J. A. V. Butler[4]). Es werden einige Spaltungsreaktionen, wie Esterverseifung und Nitramidzersetzung, sowohl in leichtem als auch in schwerem Wasser untersucht. Weichen die Gleichgewichtskonstanten in beiden Medien merklich voneinander ab, so lassen die Werte gewisse Schlußfolgerungen auf den Verlauf der Reaktionen zu. O. Fuchs.

Als riptographische Analyse bezeichnet C. Toffoli[5]) die Untersuchung nach Fällungsdiagrammen. Wird der Untersuchungslösung ein Fällungsreagens in steigender Menge zugesetzt, so kann man irgendeine stetige Zustandsänderung in einer jedesmal entnommenen Probe der gesamten Flüssigkeit feststellen. Werden die erhaltenen Werte für die Zustandsänderung gegen das verbrauchte Reagens graphisch dargestellt, so ergibt sich eine Kurve, aus deren Unstetigkeiten ein Schluß auf die in einer Lösung vorkommenden Stoffe gezogen werden kann. Solche Zustandsänderungen können mit Hilfe von Dichte- oder Dampfdruckmessungen, auf elektrischem oder optischem Wege verfolgt werden. O. Fuchs.

[1]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 306, 363, 386 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 472 (1939). — [2]) Angew. Chem. **51**, 753 (1938). — [3]) Alexander Smith, Anorganische Chemie, 4. Aufl., S. 71 (1919). — [4]) Chemistry and Industry **57**, 1127 (1938). — [5]) Gazz. chim. ital. **68**, 277 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 475 (1939).

Genaue Konsistenzmessungen sind nach E. C. Bingham[1]) durch Aufstellung von Viscositätsstandards durchzuführen. Zu diesem Zweck ist ein Viscosimeter mit zwei oder drei Füllungen zu eichen. Besonders bei plastisch-zähen Substanzen hat man eine ganze Viscositätskurve aufzunehmen, um sie in ihrer Viscosität richtig beurteilen zu können. O. Fuchs.

Zur Verminderung des Klebens von Quecksilber in Capillaren sind diese nach P. Rosenberg[2]) von innen her mit einem Schleifmittel aufzurauhen. Die Technik des Aufrauhens wird in der Originalarbeit ausführlich beschrieben. O. Fuchs.

Elektrolyse. Über langsame und schnelle Selbstelektrolyse haben J. Guzmán und S. A. Celsi[3]) gearbeitet. Zur Bestimmung von Kupfer durch langsame Selbstelektrolyse benötigt man als Anode einen amalgamierten und mit Kollodium überzogenen Zinkstab, während ein Platin- oder Kupferdrahtnetz als Kathode dient. Beide Elektroden befinden sich in einem Becherglas, das 2 n-Schwefelsäure als Elektrolyt und außerdem die zu untersuchende Kupfersulfatlösung enthält. Nachdem die Elektroden miteinander verbunden sind, beginnt das Kupfer sich an der Netzelektrode abzuscheiden.

Zur Bestimmung von Silber durch schnelle Selbstelektrolyse dient als Anode ein mit Kollodium überzogener Kupferstab, mit dem gleichzeitig gerührt wird. Ferner wird noch eine Platin-Hilfselektrode gebraucht, die mit der Kathode durch einen Widerstand von 2000 Ω verbunden ist.

Die erste Methode gibt bessere Werte als die zweite.

Die Bestimmung von Kupfer in metallischem Nickel haben J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja[4]) nach der Methode der inneren Elektrolyse[5]) ausgeführt und die Bedingungen der Abscheidung des Kupfers aus Nickelsalzlösungen untersucht.

Man löst 5 *g* Nickel in 10—20 *ccm* verdünnter Salpetersäure und neutralisiert mit Ammoniak. Dann gibt man 5 *ccm* 80%ige Essigsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 250 *ccm* und elektrolysiert bei 70—85° C. Zur Abscheidung des Kupfers benutzt man zweckmäßig Bleiplättchen. Mit der beschriebenen Methode läßt sich die gleiche Genauigkeit erreichen wie mit anderen Methoden.

Je. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa[6]) bestimmen den Cadmiumgehalt in metallischem Zink und in Zinklegierungen durch innere Elektrolyse nach der Methode von J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja[7]); sie geben dazu folgende Ergänzungen bekannt. Um die

[1]) Americ. Soc. Testing Materials, Sympos. Consist. **29**, 3 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4813 (1939). — [2]) Rev. sci. instruments **9**, 258 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 472 (1939). — [3]) An. Farm. Bioquim. **9**, 43 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1013 (1939). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 33 (1937); durch Chem Zentrbl. **109**, II, 3958 (1938). — [5]) Diese Ztschrft. **107**, 34 (1936). — [6]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 884 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1823 (1938). — [7]) Diese Ztschrft. **107**, 34 (1936); vgl. diese Ztschrft. **118**, 278 (1939/40).

anodische Abscheidung von Cadmium zu verhindern und um den Ablauf der Elektrolyse zu fördern, glüht man die Platinnetzanode unmittelbar vor der Elektrolyse schwach. Um ferner zu vermeiden, daß geringe Mengen des abgeschiedenen metallischen Cadmiums beim Waschen auf dem Filter in Lösung gehen, muß man dem Waschwasser etwas Ammoniumsulfat zusetzen. Bei Beachtung dieser Maßnahmen haben die Verfasser bei Einwagen von ungefähr 0,01 *g* eine Fehlergrenze von nicht mehr als —5% erreicht.

Die Bestimmung von Kupfer mit Hilfe der inneren Elektrolyse führt N. N. Eberg[1]) in folgender Weise aus. Man löst 0,1—0,2 *g* der Kupfererzprobe in Salpetersäure, erhitzt auf 50—80° C und gibt 2,5% Schwefelsäure und 0,5% Salzsäure[2]) hinzu. Dann bringt man ein Platin-Aluminium-Kontaktpaar in die Lösung und läßt auf dem Wasserbad stehen. Durch Tüpfeln mit Natriumsulfid stellt man fest, wann die Kupferabscheidung beendet ist. Nunmehr wird das Kontaktpaar herausgenommen, mit Wasser abgewaschen und in ein Becherglas gebracht, wo das Kupfer durch Behandeln mit Salpetersäure vollständig abgelöst wird. Zu der erhaltenen Lösung gibt man etwas Schwefelsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in Wasser, versetzt mit 1 *ccm* 30%iger Na_2HPO_4-Lösung und 1 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert das freigewordene Jod. Die Bestimmung dauert etwa 45 Min. und gibt befriedigende Ergebnisse, auch wenn das zu untersuchende Erz viel Eisen enthält.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Gegenwart von Kupfer und Zink bedient sich J. G. Fife[3]) der inneren Elektrolyse. Er verwendet dazu den von H. J. S. Sand[4]) angegebenen Apparat in der für die Bestimmung kleiner Mengen Cadmium und Nickel in Zink abgeänderten Form[5]). Die Anode besteht aus Kupferdraht und die Kathode aus Platin. Die Anodenflüssigkeit enthält Kupfersulfat in einer Menge, die 5 *g* Cu und 2 *ccm* 96%iger Schwefelsäure je 100 *ccm* entspricht. Die Kathodenflüssigkeit (etwa 300 *ccm*) enthält das zu bestimmende Quecksilber (als Nitrat zugesetzt), ferner Kupfersulfat oder Zinksulfat oder beide in einer Menge, die 5 *g* Metall und 6 *ccm* 96%iger Schwefelsäure entspricht. Die Elektrolyse wird bei etwa 60° C ausgeführt und ist in etwa 30—40 Min. beendet.

Der Verfasser hat noch eine weitere Versuchsgruppe durchgeführt, bei der er ebenfalls mit einer Platinkathode, aber in salpetersaurer Lösung arbeitet. In diesem Fall enthält die Anodenflüssigkeit so viel Kupfernitrat, wie 5 *g* Kupfer und 2 *ccm* konz. Salpetersäure je 100 *ccm* entspricht, während die Kathodenflüssigkeit (etwa 300 *ccm*) das zu bestimmende Quecksilber (als Nitrat zugesetzt) enthält und außerdem so viel Kupfernitrat oder Zinknitrat oder beides, wie 5 *g* Metall und 6 *ccm* konz. Salpeter-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 239 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1283 (1938). — [2]) Wenn man die Probe in Königswasser statt in Salpetersäure löst, so ist dieser Zusatz wegzulassen. — [3]) Analyst **63**, 650 (1938). — [4]) Analyst **55**, 309 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 127, 128 (1931). — [5]) J. G. Fife, Analyst **61**, 681 (1936); vgl. diese Ztschrft. **110**, 423 (1937).

säure entspricht. Die Elektrolyse wird wie vorher bei etwa 60° C ausgeführt.

Die Analysenwerte zeigen, daß man nach den beiden Verfahren Quecksilbermengen von 0,7—7 *mg* zufriedenstellend bestimmen kann.

Zur elektrolytischen Bestimmung von Kupfer in Legierungen hat W. A. Koltypin[1]) die Apparatur von F. C. Frary[2]) abgeändert. Mit der neuen Anordnung kann man die Bestimmung in 60 bis 70 Min. ausführen, und außerdem kann man nach Abscheidung des Kupfers in der gleichen Lösung die übrigen Kationen, z. B. Zink, Blei, Eisen, bestimmen.

Zur Bestimmung von Phosphor, Aluminium und Beryllium in Bronzen haben F. K. Gerke und N. W. Ljubomirskaja[3]) eine Methode angegeben, die sich der Elektrolyse mit Quecksilberkathode bedient.

Die Bestimmung kleiner Mengen Bleidioxyd gelingt nach M. P. Bolotow[4]) mit Hilfe der Elektrolyse unter Anwendung von o-Tolidin. Taucht man die Bleidioxyd enthaltende Anode in eine Lösung, die 0,1 *g* reines o-Tolidin, 10 *ccm* konz. Salzsäure und 90 *ccm* Wasser enthält, so färbt sich die Lösung gelb. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 1 γ in 10 *ccm*.

Zur Bestimmung von Blei durch elektrolytisches Niederschlagen von Bleidioxyd haben Th. G. Day, Ph. H. Delano und W. T. Schrenk[5]) folgende Arbeitsvorschrift angegeben. Man elektrolysiert 1½—2 Stdn. bei 5,5—7,0 Amp. Die Anfangstemperatur soll 85—95° C betragen, die Endtemperatur beträgt 50° C. Die Anoden behandelt man mit einem Sandstrahlgebläse. Die Lösung, aus der das Blei (5—150 *mg*) abgeschieden wird, muß 20—30% freie Salpetersäure und etwa 0,25 *ccm* Schwefelsäure enthalten. Ag, Bi, Mn, Sn, As, Hg, CrO_4 und P_2O_5 stören die Elektrolyse und müssen, falls größere Mengen davon vorhanden sind, vorher abgetrennt werden. Die Anwesenheit von K, Na, NH_4, Ca, Mg und Fe schadet nichts. Enthielt die Probe 5—150 *mg* Pb, so war das Ergebnis um höchstens 0,2—0,4 *mg* zu niedrig; war der Bleigehalt höher, so wurde gewöhnlich 1 *mg* zu wenig gefunden. Zur Berechnung muß der theoretische Faktor benutzt werden.

Die Verfasser haben ferner Untersuchungen angestellt über die Bestimmung kleiner Mengen Blei (5—0,5 *mg*) und über die Verwendungsmöglichkeit der oxydierenden Kraft des niedergeschlagenen Bleidioxyds zur volumetrischen und colorimetrischen Bleibestimmung. Zur Bestimmung der kleinen Bleimengen wurde die Anodenoberfläche und das Volumen der Lösung verkleinert; ferner gelangten mit Bleidioxyd überzogene Anoden zur Verwendung und es wurde eine bekannte Menge Blei

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 965 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2159 (1938). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 1897 (1907). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 746 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1093 (1938). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 117 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4508 (1938). — [5]) School Mines Metallurg., Univ. Missouri, Techn. Ser. **12**, Nr. 2, 9 (1935); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 382 (1938).

zugesetzt, um eine erfaßbare Gesamtmenge zu erhalten. Statt 20—30% Salpetersäure wurden nur 15—20% angewendet. Rührt man während der Elektrolyse, so ist nach 15 Min. alles Blei als Bleidioxyd abgeschieden. Der Bleidioxydgehalt des Niederschlages wurde maßanalytisch bestimmt, indem der Niederschlag in einem Überschuß von $Fe(ClO_4)_2$-Lösung gelöst und der Überschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wurde. Wenn man mit 0,01 n-Kaliumdichromatlösung zurücktitriert und den Endpunkt elektrometrisch bestimmt, erhält man genaue Ergebnisse. Bleimengen unter 8 *mg* bis zu 0,3 *mg* werden besser colorimetrisch bestimmt, indem man den PbO_2-Niederschlag mit einer KJ-CH_3COONa-Lösung reagieren läßt und die in Freiheit gesetzte Jodmenge nach Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff durch Vergleichen mit der Farbe einer Standardlösung ermittelt. Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

W. Dehio.

Kautschuk. Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Vulkanisationsgrades, den T 50-Versuch, geben W. A. Gibbons, R. H. Gerke und G. R. Cuthbertson[1]) an. Der Versuch beruht darauf, daß Gummiproben bis zur Zerreißfestigkeit gedehnt, dann auf —40° abgekühlt werden und die Temperatur bestimmt wird, bei der bei der Wiedererwärmung 50% der Dehnung rückgängig gemacht werden. Diese Temperatur — der T 50-Wert — steht in enger Beziehung zum Wert des Vulkanisationsgrades. Je niedriger die Temperatur ist, umso höher ist der Gehalt an gebundenem Schwefel. Für verschiedene Mischungen, die kein Zinkoxyd enthalten, ist die Beziehung T 50-Wert zu gebundenem Schwefel identisch, bei Mischungen mit Zinkoxyd dagegen verläuft sie jeweils verschieden.

Zur Bestimmung der Viscosität von Gummileimen und der Binghamschen Viscosität von Kautschuklösungen haben J. Cherasskowa und A. Krjukowa[2]) verschiedene Viscosimeter ausprobiert. Dabei wurde festgestellt, daß mit dem Viscosimeter nach Engler die Lösungen von smoked-sheet zu 0,5—3%, Kokh-Sagys-Kautschuk zu 0,5—3%, SK 1—8%, Latex und SK-Latex geprüft werden können; mit dem Kugelfallviscosimeter von Lepetow und Konstantinow kann man bei Verwendung einer Stahlkugel von 1,7 *cm* Durchmesser und 20 *g* Gewicht folgende Lösungen prüfen: smoked-sheet 5—10%, Kokh-Sagys-Kautschuk 5—10%, SK 15,0—30%. Die Vorrichtung von Stormer ist anwendbar zur Prüfung von smoked-sheet 0,5—5%, Kokh-Sagys-Kautschuk 0,5—5%, SK 1—15%, SK-Latex, Latex, Revertex und Revultex, die Apparatur von Kempf wiederum für Lösungen von smoked-sheet 3—10%, Kokh-Sagys-Kautschuk 3—10%, SK 5—20%, Revertex und

[1]) Angew. Chem. **52**, 158 (1939). — [2]) Caoutchouc and Rubber (russ.) **10**, Nr. 1, 10 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1275 (1937).

Revultex. Auf Grund der Formel des Plastometers von Bingham hat Wolnarowitsch ein Viscosimeter mit einem rotierenden Zylinder konstruiert. Der äußere, die Flüssigkeit enthaltende Zylinder ist auf einer mit Kugellagern versehenen Achse montiert und wird durch abrollende Gewichte in Bewegung gesetzt. Der innere Zylinder dagegen ist fest und die Flüssigkeit befindet sich zwischen den beiden Zylindern. Es genügt bei diesem Apparat, die Schubkraft zu bestimmen, was durch Ermittlung der Mindestbelastung geschieht, die den Zylinder in Bewegung setzt. In diesem Apparat kann man die Viscositäten von Lösungen wie smoked-sheet bis 30% und SK bis 40% bestimmen. Andere Lösungen dagegen zeigten keine normalen Viscositäten. Alle Kautschuklösungen unterliegen der Formel von Bingham, und ihre Binghamviscosität ist praktisch konstant. Aus dieser Tatsache und aus der Theorie von Maxwell ergibt sich ein neuer Begriff der Plastizität von Kautschuklösungen.

Zur praktischen Bestimmung der Serumanteile in Rohkautschuk und in vulkanisiertem Kautschuk gibt P. Dekker[1]) eine Reaktion von N. Schoorl an, die sich als sehr geeignet erweist. Mit dieser Reaktion ist es möglich, den 1-Methylinosit in den wasserlöslichen Anteilen solcher Kautschukarten zu identifizieren. Auch ist es mit Hilfe dieser Reaktion möglich, festzustellen, ob der Kautschuk noch alle oder nur einen Teil seiner ursprünglichen Serumanteile enthält. Die alte Reaktion von Scherer ist zu solchen Feststellungen ungeeignet.

Zur Bestimmung der KOH-Zahl und zu ihrer Anwendung auf Zinkoxyd enthaltende Kautschukmilch-Mischungen hat H. F. Jordan[2]) eine Arbeit veröffentlicht. Die entstabilisierende Wirkung von Zinkoxyd auf durch Ammoniak geschützte Kautschukmilch kann durch Zusätze von Alkali oder von Schutzstoffen, wie Eiweiß oder organische Sulfonsäuren, herabgesetzt werden. In der Arbeit weist Jordan nach, daß bei Gegenwart von Zinkoxyd die Stabilität steigt, wenn der p_H-Wert der Mischung am besten 10,7—11,0 beträgt und daß die Konzentration von zweiwertigen Ionen kleiner als 0,002 mol/l sein muß. Bei dem genannten p_H-Wert geht das Ion $[Zn(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ in das Ion $[Zn(NH_3)_3OH]^{\cdot}$ über. Der optimale p_H-Wert von 10,7—11,0 ist zugleich Wendepunkt der potentiometrischen Titrationskurve von Kautschukmilch. Jordan bezeichnet die auf 100 g Kautschukbestandteile bezogene Grammzahl Kaliumhydroxyd, die zur Erreichung des optimalen p_H-Wertes erforderlich ist, als KOH-Zahl und gibt in der Arbeit die Art ihrer Bestimmung genauer an. Nach seinen Untersuchungen beträgt sie bei käuflicher Kautschukmilch 1,2—2,4 und geht beim Aufrahmen oder Zentrifugieren auf 0,55—0,95 zurück. Bei Mischungen, die nur Zinkoxyd und Schwefel enthalten, ist die KOH-Zahl gleich der zuzusetzenden Menge Alkali, dagegen muß man bei Mischungen, die Stabilisatoren oder Beschleuniger enthalten, außer der der KOH-Zahl entsprechenden Menge Alkali noch weiteres Alkali zugeben, um den optimalen p_H-Wert zu erreichen. Diese

[1]) Kautschuk **13**, 110 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 748 (1938). — [2]) Proc. Rubber Technol. Conf. 1938, S. 111; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1790 (1939).

Zusatzmenge kann man durch Titration ermitteln. Bei Verwendung von Captax beträgt der optimale p_H-Wert 10,5 und die günstigste Ammoniakkonzentration 0,12—0,22% des Wassergehaltes. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Blut- und Harnbestandteile. Die Kohlenoxydbestimmung geschieht am einwandfreiesten mit Hilfe des Spektrophotometers, wofür A. Luszczak[1]) eine Vorschrift gibt.

Man arbeitet am besten mit Ammoniaklösungen, die 0,1% NH_3 enthalten, d. h. die durch Verdünnen des käuflichen 25%igen Ammoniaks auf das 250fache erhalten werden. Mit konzentrierteren Lösungen erleiden die Hämoglobinlösungen in kürzester Zeit weitgehende Veränderungen.

Die Methode gründet sich auf die theoretische Annahme, daß außer Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin kein anderes Hämoglobin vorhanden ist. Dies ist bei Lösungen, die mit O_2 gesättigt sind, praktisch der Fall, und man kann CO-haltige Lösungen mit O_2 sättigen, ohne Gefahr zu laufen, daß CO entweicht, weil die Affinität des CO zum Hämoglobin wesentlich größer ist[2]).

0,05 *ccm* Blut werden aus der Fingerbeere oder dem Ohrläppchen entnommen und mit Ammoniaklösung auf 5,00 *ccm* aufgefüllt. Dabei genügt der im Ammoniak gelöste Sauerstoff, um alles Hämoglobin in Oxyhämoglobin überzuführen.

Die Messung geschieht im König-Martens-Spektrophotometer. Da beide Stoffe, Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin, eine charakteristische Absorption bei bestimmter Wellenlänge besitzen, gelingt es durch Messung der Extinktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Konzentrationen zu berechnen. Der Hüfnersche Quotient Q_{Hf} bezieht sich auf das Verhältnis der Extinktionen bei den Wellenlängen 5410 und 5600 Å, der Heilmeyersche Quotient Q_{Hl} auf das Verhältnis der Wellenlängen 5760 und 5600 Å.

Für Oxyhämoglobin wurden von L. Heilmeyer gefunden:

$$Q_{Hl} = 1{,}725 \text{ und } Q_{Hf} = 1{,}630$$

Die Quotienten sind nicht gleich für alle Tierarten, wie die von Luszczák veröffentlichten Werte zeigen:

Mittelwerte.

	Mensch	Schaf	Meerschweinchen	Maus
Q_{Hl}	1,763 1,745—1,779	1,822	1,819	1,785
Q_{Hf}	1,667 1,641—1,684	1,689	1,688	1,665

[1]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. 1936, Nr. 22, 69. — [2]) Über die Gleichgewichtsverhältnisse vgl. R. Grassberger, Wiener med. Wochenschrift **85**, 27 u. 29 (1935).

Diese individuellen Schwankungen sind der Grund dafür, daß bei der Einzelbestimmung unter Verwendung des experimentell ermittelten Mittelwertes immer mit einem Fehler von $\pm 1{,}3\%$ gerechnet werden muß.

Die Bestimmung gliedert sich folgendermaßen:

Zunächst werden die Extinktionen bei bestimmter Wellenlänge ermittelt und anschließend die Quotienten nach L. Heilmeyer oder G. Hüfner[1]) berechnet. Aus diesen experimentell gefundenen Werten läßt sich der CO-Gehalt in Prozenten des insgesamt vorhandenen Hämoglobins nach folgender Formel berechnen.

Für Menschenblut:

$$x = \frac{89\,500 - 50\,800 \cdot Q_{Hl}}{217 \cdot Q_{Hl} + 246} \qquad x = \frac{84\,700 - 50\,800 \cdot Q_{Hf}}{217 \cdot Q_{Hf} + 9}$$

für Schafblut:

$$x = \frac{91\,400 - 50\,200 \cdot Q_{Hl}}{207 \cdot Q_{Hl} + 286} \qquad x = \frac{84\,700 - 50\,200 \cdot Q_{Hf}}{207 \cdot Q_{Hf} + 23}$$

für Mäuseblut:

$$x = \frac{90\,800 - 50\,800 \cdot Q_{Hl}}{215 \cdot Q_{Hl} + 276} \qquad x = \frac{84\,700 - 50\,800 \cdot Q_{Hf}}{215 \cdot Q_{Hf} + 8}$$

Die Ableitung der Formeln muß im Original eingesehen werden. Da nun bei der 100- bzw. 200fachen Verdünnung des Blutes eine merkliche Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins eintritt, die nach A. Loewy und N. Zuntz[2]) von dem Partialdruck der Gase abhängig ist, muß eine Korrektur der spektrophotometrisch ermittelten Werte eintreten. Es ist dann x_b der wirkliche korrigierte Kohlenoxydhämoglobinwert im Blut

$$x_b = \frac{x \cdot \left(100 - x + \frac{2{,}36}{-a}\right)}{100 - x}.$$

a ist darin der Hämoglobingehalt der verdünnten Lösung je Kubikzentimeter, der bei einem normalen Hämoglobingehalt von 16% und 100facher Verdünnung 1,6 *mg* je Kubikzentimeter beträgt. x ist mit dem nach obigen Gleichungen eingesetzten Wert in Prozenten des Gesamt-Hämoglobinwertes, also z. B. 52,8, einzusetzen.

Die Anwendung dieser Formel setzt also voraus, daß der wirkliche Hämoglobingehalt des Blutes bekannt ist. Eine merkliche Abweichung, die außerhalb der Bestimmungsfehler liegt, tritt erst bei hohen CO-Werten (d. h. über 50%) ein. Der Fehler ist dann mit $\pm 3{,}5\%$ zu veranschlagen. Bei niedrigem CO-Gehalt errechnet sich der Fehler zu $\pm 1{,}3\%$.

Eine Methode, um besonders sehr kleine Mengen von Kohlenoxyd im Blut zu bestimmen, ist von O. Fischinger[3]) angegeben worden. Er verwendet die Jodpentoxyd-Oxydation, bei der eine dem zu CO_2 oxydierten Kohlenoxyd äquivalente Menge Jod frei wird, die titrimetrisch bestimmt wird. Es sind so noch Mengen zu erfassen, die unterhalb der

[1]) Ztschrft. physiol. Chem. **58**, 39 (1908). — [2]) Arch. f. Anat. Phys., Phys. Abt. 1904, S. 166; durch Chem. Zentrbl. **75**, I, 1452 (1904). — [3]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. **1936**, Nr. 22, S. 131.

spektrophotometrisch faßbaren Konzentration liegen. Bezüglich der Ausführung vgl. das Original, das eine eingehende Darstellung der notwendigen Apparatur gibt. Doch ist zu bedenken, daß aus Blut auch andere flüchtige oxydable Substanzen, z. B. Alkohol, freigemacht werden.

Nachdem es bis vor kurzem nur mit Hilfe eines teuren Spektrophotometers möglich war, kleine Mengen von Kohlenoxyd sicher und einwandfrei zu bestimmen [vgl. Heilmeyer und Krebs[1])], läßt sich heute die Kohlenoxydbestimmung im Blut mit dem Pulfrichphotometer unter Verwendung einer Hagephotlampe schnell und einfach durchführen, wie sie z. B. von J. May[2]) beschrieben ist. Das Prinzip der Messung besteht darin, daß kohlenoxydhaltiges Blut gegen die gleiche Blutlösung, die mit Kohlenoxyd gesättigt ist, photometriert wird. Da die Lichtabsorption des O_2-haltigen von der des CO-haltigen Blutes verschieden ist, bekommt man einen Unterschied, und man mißt so eine relative Extinktion, aus der sich der Kohlenoxydgehalt berechnen läßt. Die größten Unterschiede bekommt man naturgemäß, wenn auf der einen Seite 100% Oxyhämoglobin, auf der anderen Seite 100% Kohlenoxydhämoglobin stehen, und der Prozentgehalt Kohlenoxyd errechnet sich nach der Formel $C = 100 - \frac{100 . K_x}{1 . G . K_{100}\%}$, wobei C der Kohlenoxydgehalt in Prozenten, l die Schichtdicke in Zentimetern, im vorliegenden Falle = 1 *cm*, G die absolute Konzentration der Blutlösung in Promille, K_x der relative Extinktionskoeffizient der vollständig gesättigten Blutlösung gegenüber der untersuchten Blutlösung und $K_{100}\%$ der relative Extinktionskoeffizient einer CO-gesättigten Blutlösung mit $1\%_{00}$ Hämoglobingehalt gegenüber einer gleich konzentrierten Hämoglobinlösung darstellt. Die Messung erfolgt in der Weise, daß man eine Verdünnung des Blutes herstellt, so daß die zu messende Lösung ungefähr 1,95 *g* Hämoglobin im Liter Wasser enthält, d. h. man mißt ungefähr 0,1—0,115 *ccm* Blut (bei Männern weniger als bei Frauen) je nach der Konzentration ab und verdünnt es mit 7,9 *ccm* 0,1%iger Sodalösung. Zur Ermittlung der Hämoglobinkonzentration wird die Lösung mit Kohlenoxyd gesättigt und in einer 1 *cm*-Küvette gegen das Lösungsmittel, 0,1%ige Sodalösung, im Quecksilberlicht mit Filter 578 photometriert. Aus dem Extinktionskoeffizienten K_{CO} errechnet sich die Konzentration an Hämoglobin. $G = 1{,}73 . K_{CO}$ in Promille. Zur Messung von K_x wird eine zweite 1 *cm*-Küvette mit der ursprünglichen Blutlösung, die man kurz mit Luft schüttelt, gefüllt und der relative Extinktionskoeffizient unter den gleichen Bedingungen gegen die Kohlenoxydhämoglobinlösung gemessen. Die Größe $K_{100}\%$ ist bekannt; sie ist zu 0,305 gefunden worden. Beispiel: Es wurde gefunden die Extinktion der Kohlenoxydhämoglobinlösung = 1,18, dann ist $G = 1{,}18 . 1{,}73 = 2{,}04\%_{00}$. K_x wurde z. B. gemessen zu 0,605, $K_{100}\%$ zu 0,305, dann ist

$$C = 100 - \frac{100 - 0{,}605}{2{,}04 . 0{,}305} = 100 - 97 = 3\% \text{ Kohlenoxydhämoglobin.}$$

[1]) L. Heilmeyer, Medizinische Spektrophotometrie, S. 89, Jena 1933. — [2]) Zeiss-Nachrichten **2**, 385 (1939) u. Arch. Gewerbepath. **8**, 21 (1938).

Ein ähnliches Verfahren beschreibt F. Seydel[1]). Er benutzt ebenfalls das Stufenphotometer und die Hg-Lampe und mißt die Unterschiede der Extinktion 1. zwischen unveränderter Blutlösung und reduziertem Blut bei der Wellenlänge von 578 mμ und 2. zwischen der unveränderten Blutlösung und dem Lösungsmittel (0,1%iger Sodalösung) bei 546 mμ. Der Quotient der Extinktionen E 578/E 546 beträgt bei CO-freiem Blut, wie in 30 Doppelbestimmungen an 20 normalen Nichtrauchern festgestellt worden ist, 0,41, während er bei vollständig mit CO gesättigtem Blut gleich 0 ist. Zwischen 0,41 und 0 liegen alle Werte für beliebige CO-Mengen auf einer Geraden. Zur Ausführung nimmt man daher 0,1 *ccm* Blut direkt aus dem Ohrläppchen, verdünnt mit 9,9 *ccm* 0,1%iger Sodalösung, schüttelt einmal durch und beschickt zwei Küvetten von je 1 *cm* Schichtdicke mit dieser Lösung. In die eine Küvette gibt man etwas Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$,), wodurch alles Hämoglobin mit Ausnahme des Kohlenoxydhämoglobins reduziert wird. Man mißt nun mit dem Filter 578 die Extinktion dieser beiden Lösungen gegeneinander, indem man aus mehreren Ablesungen das Mittel nimmt. Nun wird die $Na_2S_2O_4$-haltige Küvette gegen eine solche mit Sodalösung vertauscht und wieder die Extinktion gemessen, nun aber mit Filter 546. Um hierbei in den günstigen Ablesungsbereich zu kommen, wird ein Grauglas vorgeschaltet, dessen Extinktion vorher ein für allemal festgelegt ist (sie soll etwa 0,8 betragen). Das Grauglas steht auf der Seite der Sodalösung, während die Ablesetrommel auf der Seite der unveränderten Blutlösung immer auf 100 eingestellt bleibt. Zu der zuletzt gemessenen Extinktion wird die Extinktion der Grauscheibe zugezählt, und man berechnet nun aus den beiden gemessenen Extinktionen den Quotienten Q.

Berechnung: Es wurde gemessen bei 578 mμ $E = 0{,}412$

bei 546 mμ $E = 0{,}514$

Extinktion des Grauglases $E = 0{,}678$ mithin

$E\ 546 = 1{,}192$

$Q = 0{,}412/1{,}192 = 0{,}346$

$$\text{Mithin ist in der Probe Oxyhämoglobin} = \frac{0{,}346 \cdot 100}{0{,}41} = 84{,}4\%$$

$$\text{Kohlenoxydhämoglobin} = 100 - 84{,}4 = 15{,}6\%.$$

Der Wert 0,41 schwankt um etwa 3% und muß, um vollkommen absolute Werte zu ergeben, bei jeder Versuchsperson an CO-freiem Blut bestimmt werden. Dann bleibt der Fehler der Bestimmung bei etwa 3%. Verzichtet man auf diese gesonderte Bestimmung und arbeitet man mit dem Mittelwert 0,41, so muß man mit einem Fehler von 5% rechnen.

Eine weitere Methode ist von H. Oettel[2]) beschrieben worden, die noch einfacher ist, weil sie auch die Verwendung der Hg-Lampe vermeidet und sich mit den zu jedem Stufenphotometer gehörigen Filtern S 57 und S 53 begnügt. Dadurch wird natürlich die Fehlermöglichkeit erhöht, man wird mit 5—10% Fehler rechnen müssen. Über die Ableitung der zur

[1]) Der deutsche Militärarzt **4**, 223 (1939). — [2]) Arch. exp. Path. u. Pharm. **190**, 233 (1938) und Klin. Wochenschrft. **17**, 1019 (1938).

Berechnung benutzten Formel wird auf das Original verwiesen; im folgenden wird nur die Arbeitsvorschrift wiedergegeben.

Ausführung. 20—25 *cmm* Blut werden unmittelbar entnommen und mit kalter 0,1%iger Ammoniaklösung auf 2 bzw. 2,5 *ccm* verdünnt. Bei stärkeren Ammoniaklösungen tritt sehr bald Zersetzung des Blutes ein (siehe Original). Der hämolysierten, etwa 1%igen Blutlösung wird etwas Natriumhyposulfit zugesetzt, wodurch das Oxyhämoglobin reduziert wird, während das Kohlenoxydhämoglobin unverändert bleibt. Dann wird sofort die Extinktion der reduzierten Blutlösung mit Filter S 57 und S 53 bei 0,5 *cm* Schicht gemessen. Aus diesen Messungen errechnet sich der Quotient $Q = \frac{E\ S\ 53}{E\ S\ 57}$.

Der CO-Gehalt berechnet sich nach der Formel

$$\text{Kohlenoxydhämoglobin } \% = \frac{100 \cdot Q - 93}{0{,}4}.$$

Man macht zweckmäßig zwei Bestimmungen in zwei Blutproben. Die Reagenzien dürfen aber in jedem Falle erst unmittelbar vor der Bestimmung zugesetzt werden. Sollte die Extinktion des reduzierten Blutes bei S 57 über 0,500 liegen, so kann man ohne weiteres mit der Ammoniaklösung verdünnen, und umgekehrt muß man mehr Blut nehmen, falls es sich um ein sehr anämisches Blut handelt. Die Fehler sind bei einem Hämoglobingehalt von 13—16% Hämoglobin nur gering. Der Hauptvorteil der Methode liegt in der Einfachheit. Eine Bestimmung läßt sich in 5—10 Min. durchführen. 2% Kohlenoxydhämoglobin sind noch nachweisbar.

Eine gasanalytische Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut hat O. Schmidt[1]) ausgearbeitet. Die evakuierten Gase werden verbrannt; das Kohlenoxyd wird aus der manometrisch ermittelten Kontraktion bestimmt. Diese Methode gestattet, noch 0,1 bis 0,016 Vol.-% CO zu messen.

Es werden folgende Werte ermittelt:

Normale Menschen im Freien	0,05 Vol.-% CO
Normale Menschen in luftigen Räumen . .	0,1 bis 0,18
Chronische Raucher morgens nüchtern .	0,2 bis 0,6
„ „ „ nach 3 Tagen Karenz .	normal
„ „ „ 20 bis 30 Zigarren	0,7 Vol.-% = 4% Kohlenoxydhämoglobin
„ „ „ 4 Zigarren mit Inhalation geraucht, akute Vergiftung . .	20,9 % Kohlenoxydhämoglobin

Das Reversionsspektroskop von Hartridge benutzt R. C. Frederick[2]). Die Genauigkeit der Messung hängt davon ab, wie genau die beiden α-Banden der Spektren zur Deckung gebracht werden können. Bei dem beschriebenen Apparat wird die Genauigkeit dadurch erhöht,

[1]) Klin. Wochenschrift **18**, 938 (1939). — [2]) Chemistry and Industry **56**, 395 (1937).

daß die Banden auseinandergezogen sind. Die Skalen sind beleuchtet, und auch andere technische Einrichtungen erleichtern die Ablesung; so ist z. B. ein Doppelküvettenhalter angebracht, der den unmittelbaren Vergleich verschiedener Proben gestattet.

Auch die Umkehrung der oben beschriebenen Methoden ist möglich. So absorbiert E. Kohn-Abrest[1]) aus einer sauerstoffreien Gasmischung das Kohlenoxyd mit Blutlösung und weist das Kohlenoxydhämoglobin nachher spektroskopisch nach. Die apparative Einrichtung muß im Original nachgelesen werden.

J. Froman[2]) benutzt die Möglichkeit, Methämoglobin neben Oxyhämoglobin zu bestimmen, um die Permeabilität zu studieren.

Die Methode ist ermöglicht worden durch den Umstand, daß wir in den Besitz einer genauen spektrophotometrischen Methode gelangt sind, mit der man neben Oxyhämoglobin auch Methämoglobin quantitativ bestimmen kann. Außerdem ist es möglich geworden, hoch gereinigtes Methämoglobin herzustellen, welches in geringen Mengen gefahrlos injiziert werden kann.

Heilmeyer verwendet das Verhältnis der Extinktionen bei 576 und 590 mμ. Bei reinem Oxyhämoglobin ist der Quotient 3,84, bei reinem Methämoglobin nur 1,26, so daß alle Zwischenwerte einem bestimmten Mischungsverhältnis entsprechen müssen. Um eine Kontrolle zu haben, daß es sich in der Lösung tatsächlich um Methämoglobin handelt, ist es empfehlenswert, einen Hilfsquotienten zu bestimmen, der sich aus dem Verhältnis der Extinktionen bei 576 und 560 mμ berechnet. Ein genaues Verhältnis der Quotienten zu dem Methämoglobingehalt ist in der nachstehenden, von Heilmeyer aufgestellten Tabelle wiedergegeben.

Methämoglobin %	$\frac{E\ 576}{E\ 590}$	$\frac{E\ 576}{E\ 560}$	Methämoglobin %	$\frac{E\ 576}{E\ 590}$	$\frac{E\ 576}{E\ 560}$
0	3,843	1,725	55	2,101	1,349
5	3,634	1,691	60	1,988	1,313
10	3,439	1,658	65	1,880	1,276
15	3,253	1,625	70	1,778	1,241
20	3,077	1,591	75	1,681	1,204
25	2,914	1,557	80	1,586	1,167
30	2,758	1,524	85	1,497	1,130
35	2,617	1,489	90	1,411	1,090
40	2,475	1,454	95	1,328	1,054
45	2,345	1,419	100	1,249	1,016

Zum Versuch spritzt man die Methämoglobinlösung in die Bauchhöhle und entnimmt Blutproben in bestimmten Abständen. 100 *cmm*

[1]) Ann. falsific. **30**, 263 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **290**, 241 (1937).

werden mit einer besonders gearbeiteten Pipette in einen Meßkolben von 10 *ccm* gegeben, darauf wird die Pipette mit 0,4%igem Ammoniak nachgespült, schließlich der Meßkolben damit aufgefüllt und der Inhalt zur vollständigen Hämolyse einige Male geschüttelt. Danach wird zentrifugiert, bis die Lösung absolut klar ist, was zur richtigen Messung unbedingt nötig ist. Von dem klaren Zentrifugat entnimmt man etwa 7 *ccm* in einen Kolben, schüttelt einige Zeit mit Luft, um vollkommen zu oxydieren, füllt dann in den Trog des Spektrophotometers und führt die Messung bei den angegebenen Wellenlängen durch. Die Berechnung der Extinktionen und Quotienten erfolgt nach den allgemein bekannten Regeln.

Zur Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren beschreibt Maria Leinzinger[1]) einen Apparat, dessen Gebrauchsfähigkeit und Genauigkeit durch Verbrennung bestimmter Mengen Alkohol kontrolliert wird. Die ganze Apparatur besteht aus Tierbehälter, Luftpumpe, Absorptionsgefäßen mit Kalilauge und Schwefelsäure für Kohlensäure und Wasser, Haarhygrometer und Spirometer. Die genaue Einrichtung muß aus dem Original entnommen werden.

Ähnliche Apparaturen, die besonders für Kleintiere geeignet sind, stammen von H. Häusler[2]), von Fr. Rappaport und Fr. Gottdenker[3]), H. R. Kanitz und J. Apitzsch[4]) und von Gerhard Hecht[5]). Besonders die letztere Anordnung zeichnet sich durch große Einfachheit und Genauigkeit aus.

Eine einfache Pipette zur Bestimmung von Atmungsgasen, bei der als Absperrflüssigkeit gesättigte Calciumchloridlösung verwendet wird, stammt von F. R. Hayes[6]). Die Kohlensäure wird mit Natronlauge, der Sauerstoff mit ChromII-sulfat absorbiert. Die Apparatur ist im Original genau beschrieben.

In Anlehnung an das von O. Warburg beschriebene System zur Messung der Atmung überlebender Organe machen G. Mansfeld und Irene Scheff-Pfeifer[7]) die Angabe, daß in solchen aus rostfreiem Stahl gearbeiteten Apparaturen ganze Organe von Warmblütern und auch Muskeln in reinem Sauerstoff stundenlang konstant atmen. Die gefundenen Werte werden durch Organdurchblutung oder am ganzen Tier kontrolliert. Symmetrische Muskeln zeigen, wie bekannt, gleiche Werte, auch wenn sie in Abständen von 1—2 Tagen entnommen werden. So können Stoffwechselwirkungen im Körper nachgewiesen werden. An Hirn und Nerven gewonnene Sauerstoff-Verbrauchswerte zeigen gute Übereinstimmung und sollen die Brauchbarkeit der Methode für pharmakologische Prüfungen erweisen.

Zur Identifizierung und Messung der brennbaren Darmgase des Schafes wird z. B. nach J. W. H. Lugg[8]) das Methan in

[1]) Ber. ung. pharmaz. Ges. **13**, 426 (1937). — [2]) Arch. exper. Path. u. Pharmak. **181**, 345 (1936) u. **183**, 194 (1936). — [3]) Biochem. Ztschrft. **258**, 460 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **272**, 189 (1934). — [5]) Arch. exper. Path. u. Pharmak. **187**, 147 (1937). — [6]) Proc. Nova Scotian Inst. Sci. **19**, 373 (1938). — [7]) Arch. exper. Path. Pharmak. **190**, 585 (1938). — [8]) Journ. agric. Sci. **28**, 688 (1938).

Abwesenheit von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff vollkommen verbrannt; die gebildete Kohlensäure und der Wasserstoff werden gravimetrisch bestimmt. Die Apparatur bietet keine Neuerungen. Es werden sehr viele Beleganalysen mitgeteilt.

Auch die Bestimmung körperfremder Gase im Blut ist oft von großer Wichtigkeit. Das Cyclopropan z. B. wird von B. H. Robbins[1]) in Anlehnung an die Apparatur von Henderson durch Oxydation mit Jodpentoxyd bestimmt. Die Ausbeute beträgt 98—101,5%. Im Blut ist das Cyclopropan 2½mal so löslich wie in Wasser. Der Verteilungskoeffizient für Wasser ist 0,17—0,28, für Blut 0,55—0,59. Bei der Narkose eines Hundes wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Bei 16,8 *mg*-% erfolgt Anästhesie und Erschlaffung der Abdominalmuskeln,
bei 20,6 *mg*-% Ausschaltung der Lidreflexe und
bei 28,2 *mg*-% Atemstillstand.

Die Elimination erfolgt schneller als bei Äther, und im Blut ist die Konzentration nach 1 Stde. geringer als 5 *mg*-%.

Die Untersuchung von Cyclopropan, Äthylen und Stickoxydul kann nach F. S. Orcutt und R. M. Waters[2]) im Apparat von D. D. van Slyke-J. M. Neill durchgeführt werden. In Anlehnung an die von van Slyke gegebene Vorschrift erhält man unter Berücksichtigung aller technischen und rechnerischen Korrektionsfaktoren folgende Umrechnungstabelle.

Faktoren zur Berechnung von C_3H_6, C_2H_4 oder N_2O im Blut.
a bedeutet Gasvolumen, bei dem der Barometerdruck abgelesen wird. S ist die Flüssigkeitsmenge in der Kammer des Apparates nach van Slyke. i ist ein Umrechnungsfaktor, der durch den Absorptionskoeffizienten von Bunsen, Rückabsorption usw. bestimmt wird.

Temperatur	Druck p in *mm*, multipliziert mit Faktor, gibt Millimol. je Liter Blut			Vol-% im Blut		
	C_3H_6	C_2H_4	N_2O	C_3H_6	C_2H_4	N_2O
	Blutprobe = 1,00 *ccm* S = 3,5 „ a = 2,00 „			Blutprobe = 1,00 *ccm* S = 3,5 „ a = 2,00 „		
°C	i = 1,01	i = 1,08	i = 1,03	i = 1,01	1 = 1,08	1 = 1,03
20	0,1146	0,1201	0,1191	0,2562	0,2690	0,2673
21	0,1141	0,1195	0,1186	0,2560	0,2676	0,2661
22	0,1136	0,1188	0,1181	0,2548	0,2662	0,2649
23	0,1131	0,1182	0,1176	0,2536	0,2648	0,2637
24	0,1126	0,1176	0,1171	0,2525	0,2638	0,2626
25	0,1121	0,1170	0,1166	0,2514	0,2622	0,2615
26	0,1117	0,1165	0,1162	0,2503	0,2608	0,2604
27	0,1112	0,1159	0,1157	0,2493	0,2596	0,2594
28	0,1108	0,1154	0,1153	0,2483	0,2585	0,2584
29	0,1103	0,1148	0,1148	0,2473	0,2573	0,2574
30	0,1099	0,1143	0,1144	0,2463	0,2561	0,2564

[1]) Journ. Pharmacol. exp. Therapeut. **58**, 243 (1936). — [2]) Journ. of biol. Chem. **117**, 509 (1937).

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in reinen Flüssigkeiten wird von F. S. Orcutt und M. H. Seevers[1]) das bekannte Prinzip der manometrischen Messung verwendet. Um die gelösten Restgase während des Extraktionsprozesses direkt zu bestimmen, wird eine allgemeine Formel entwickelt, die für alle Gase in allen Lösungsmitteln gültig ist. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

1. Die Lösung wird mit Gas gesättigt, wobei man bei Benutzung eines Tonometers die Gasphase zu wechseln hat, um andere Gase zu entfernen. Die Reinheit des Sättigungsgases muß durch Analyse geprüft werden. Kleine Verunreinigungen sind mitunter belanglos, z. B. Sauerstoff und Stickstoff bei N_2O oder CO_2 bei Cyclopropan.

2. Die Extraktionskammer wird in bekannter Weise und unter den üblichen Kautelen gefüllt.

3. Die Extraktion erfolgt in dem Apparat von van Slyke, wobei der Druck des extrahierten Gases und des Lösungsmittels, das zuvor mehrfach entgast sein muß, bei 50 *ccm* Vol. abgelesen wird. Werden wasserunlösliche Lösungsmittel verwendet, so ist es vorteilhaft, den Apparat und das Absperrquecksilber lufttrocken zu machen. Es werden folgende Werte errechnet bzw. gemessen:

v = Volumen des extrahierten Gases aus 1 *ccm* Flüssigkeit; V = v_s + Restgas nach Extraktion; A = Inhalt der Extraktionskammer (50 *ccm*); S = Flüssigkeitsmenge in Kubikzentimetern; p = Manometerdifferenz von Probe und Leerwert; B = Barometerdruck[2]); W_3 = Dampfdruck (Partialdruck) der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur; $(B - W_3)$ ist der wirkliche Partialdruck des Gases; t_s = Sättigungstemperatur; t_e = Extraktionstemperatur; λ = Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient (Gasvolumen in Vol.-Einheit bei bestimmter Temperatur, wenn der Dampfdruck des Gases — Dampfdruck der Flüssigkeit = 1 Atm.); α = Bunsenscher Absorptionskoeffizient (Gasvolumen, reduziert auf 0^0 und 760 *mm*, in Einheit der Flüssigkeit bei Gaspartialdruck von 760 *mm*).

Wenn die Extraktion vollständig ist, so wird p nach folgender Gleichung in v umgewandelt.

$$(B - W_3)\ v = \frac{p}{S}(A - S) \qquad v = \frac{p\,(A - S)}{(B - W_3)\,.\,S} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$V = v + \frac{S\,.\,V\,.\,v}{(A - S)} = \frac{(A - S)\,v}{A - S - Sv} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Indem v aus Gleichung 1 in Gleichung 2 eingesetzt wird, ist:

$$V = \frac{(A - S)\ p}{(B - W_3)\ S - S\,.\,p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Das Volumen V wird in λ umgewandelt, indem das Volumen beider Extraktionstemperaturen in das bei Sättigung verwandelt wird.

---

[1]) Journ. of biol. Chem. **117**, 501 (1937). — [2]) Da nach Absatz 1 kleine Verunreinigungen mitunter nicht stören, diese aber durch Analyse festgestellt werden müssen, ist der abgelesene Barometerdruck gegebenenfalls um den Betrag der Verunreinigungen zu korrigieren.

$$\frac{(A - S) \cdot p}{(B - W_3)\ S - S \cdot p} \cdot \frac{273{,}1 + t_s}{273{,}1 + t_c} = \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Umwandlung von gemessenem p in Gasvolumen beim Partialdruck der Sättigung — Umwandlungsfaktor der Extraktionstemperatur in Sättigungstemperatur

$$\frac{\lambda}{1 + 0{,}00367 \cdot t_s} = \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Löslichkeit jedes beliebigen Gases kann also aus den Gleichungen 4 und 5 berechnet werden.

Es wurden folgende Werte gefunden:

Gas	Lösungsmittel	Temp. °C	Nach eigener Methode	Literatur-Angaben α
Acetylen	Wasser	25	0,108	0,108 Winkler 0,110 Intern. Krit. Tab.
N_2O	„	25	0,549	0,545 Geffelsen
„	Blut	37,5	0,416	0,417 Siebeck
O_2	Wasser	25	0,0281	0,0283 Winkler
N_2	„	25	0,0149	0,0143 „ 0,0150 Bohr und Bock 0,0148 van Slyke
CO_2	„	25	0,753	0,759 Bohr

Zu den körperfremden Stoffen, die ein erhöhtes Interesse beanspruchen, gehört der Äthylalkohol, weil seine Bestimmung im Blut in vielen gerichtlichen Entscheidungen eine Rolle spielt. Auf die Bestimmungsmethodik soll hier nicht eingegangen werden; es sei nur darauf hingewiesen, daß es sich um eine unspezifische Bestimmung handelt, deren Wert in der Literatur öfters diskutiert worden ist. Insbesondere ist erörtert worden, ob pathologische körpereigene Stoffe wie z. B. Aceton einen Fehler bei der Bestimmung verursachen können. Obschon J. Gutschmidt[1]) diese Frage verneint, scheint sie mir doch nochmals geprüft werden zu müssen. Daß erhebliche Fehler bei dem Gehalt des Blutes an narkotisch wirkenden Mitteln wie Äther, Chloroform usw. auftreten können, liegt auf der Hand, doch könnte dieser Fehler in der Praxis vermieden werden. Auch die Ernährung kann eine Rolle spielen, denn die darin enthaltenen flüchtigen Ester würden bei der anschließenden Oxydation der flüchtigen Stoffe alle als Alkohol mitbestimmt werden. H. R. Kanitz[2]) hat eine große Reihe derartiger Ester geprüft und gefunden, daß die Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Acetessigsäure und Milchsäure, dem Blut in vitro zugesetzt, mehr oder weniger große Ausschläge geben. E. M. P. Widmark selbst[3]), dem wir die erste praktisch im großen Maßstab benutzte Methode verdanken[4]),

[1]) Klin. Wochenschrift **18**, 58 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **78**, 433 (1939). — [3]) Biochem. Ztschrft. **131**, 473 (1922); vgl. diese Ztschrft. **91**, 127 (1933) u. **95**, 382 (1933). — [4]) E. M. P. Widmark, Theoretische Grundlagen und praktische Verwertbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung, Berlin, Wien 1932.

glaubt nicht an eine alimentäre Beeinflussung des Blutalkoholgehaltes; doch zeigten K. Hinsberg und E. Breutel[1]), daß nach reichlichem Genuß von Apfelsinen usw. nach Widmark wesentlich mehr sog. Blutalkohol gefunden wird als nach Theodore E. Friedemann und Rosalind Klaas[2]). Diese Methodik ist von Hinsberg[3]) beschrieben. Sie unterscheidet sich von der Widmarkschen wesentlich dadurch, daß durch Zusatz von Calciumhydroxyd und Quecksilbersulfat vor der Destillation alle Carbonylverbindungen gebunden werden. Nun wird von J. Gutschmidt[4]) nochmals auf die Fehlerquelle der Desinfektion der Haut vor der Blutentnahme hingewiesen. Es ergibt sich, daß man die in Betracht kommenden Desinfektionsmittel in drei Klassen einteilen kann:

1. Solche, die sich zwar sehr rasch verflüchtigen, deren restlose Verflüchtigung aber in der Praxis wohl nicht immer abgewartet werden wird und die deshalb zu verwerfen sind.

2. Solche Desinfektionsmittel, die sich zwar nicht auf der Haut verflüchtigen, wohl aber im Versuch nach Widmark mit Wasserdampf flüchtig sind. Hierher gehören Dijozol, Prosiopen, Zeptirol Sagrotan, Rivanol, Chinosol, Perhydrol, Bacillol, Alkalisol, Lysoform und ähnliche Ersatzpräparate.

3. Solche Mittel, die weder auf der Haut noch im Versuch flüchtig sind und daher nicht stören, z. B. Sublimat und Oxycyanat. Diese können also verwendet werden.

Weiter beobachtet L. Hallén-Paulsen[5]), daß bei der Untersuchung des Blutes nach Widmark im Sonnenlicht erheblich höhere Werte gefunden werden, z. B. 2,74‰ gegen 0,2—1,0‰, wenn der Versuch, vor Sonnenlicht geschützt, im Inneren des Laboratoriums ausgeführt wurde. Es ergibt sich aus den bis jetzt aufgedeckten Fehlerquellen, daß für eine zuverlässige Beurteilung des Analysenergebnisses stets Kontrollbestimmungen mit alkoholfreiem Blut ausgeführt werden müssen.

Zum Nachweis von okkultem Blut mit o-Tolidin macht L. Gershenfeld[6]) auf einen merkwürdigen Irrtum in der Literatur aufmerksam. R. F. Ruttan und R. H. M. Hardisty[7]) haben eine Reaktion auf okkultes Blut angegeben, bei der die zu prüfende wäßrige Lösung, mit einer 4%igen Lösung von o-Tolidin (3-Dimethylbenzidin) und H_2O_2 versetzt, eine violette Färbung gibt. Infolge eines Druckfehlers wird oft o-Toluidin angegeben. Nun hat sich herausgestellt, daß man mit o-Toluidin merkwürdigerweise ebenfalls eine Färbung, und zwar eine violette, erzielen kann. Gershenfeld sagt aber, daß die Originalvorschrift mit o-Tolidin empfindlicher ist.

Für die Bestimmung von Serumeiweiß werden einige Vorschläge gebracht, die an sich nichts Neues bringen und zum Teil längst

[1]) Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Med. **31**, 194 (1939). — [2]) Journ. of biol. Chem. **115**, 47 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **62**, 145 (1938). — [4]) Klin. Wochenschrift **16**, 849 (1937). — [5]) Tidsskr. Kjemi Bergves. **19**, 61 (1939). — [6]) Americ. Journ. Pharm. **111**, 17 (1939). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 78 (1914).

bekannte Fehlerquellen außer acht lassen. So beschreibt S. D. Pojurowski[1]) eine photoelektrische Bestimmung der Proteinfraktionen im Serum, bei der das Serum in der 100fachen Verdünnung mit Ammoniumsulfat gefällt und das bei Halbsättigung ausfallende Globulin nephelometrisch bestimmt wird. Abgesehen davon, daß bei einer solch rohen Fällung die Teilchengröße sehr unterschiedlich sein muß, also zur optischen Messung ungeeignet ist, muß man noch auf die Befunde von C. Lange[2]) hinweisen, nach denen sich die Albumin- und Globulintrübungen wie 100 zu 170 verhalten, daß man also aus der Trübung bei verschiedenen Eiweißarten keine quantitativen Rückschlüsse ziehen kann. Besser und für Vergleichsbestimmungen in ein und demselben Liquor unter Umständen brauchbar scheint schon der Vorschlag von J. M. Looney und Anna I. Walsh[3]), die mit dem elektrischen Colorimeter nach Lange arbeiten und die Eiweißlösung unter Zusatz von Gummi ghatti mit Sulfosalicylsäure fällen. Die Trübung soll nach 24 Stdn. noch unverändert sein. Der Meßbereich gilt für Eiweißmengen von 5—150 *mg*-%. Eine Eichkurve wird beschrieben. Schließlich geben M. Florkin und J. Gomez[4]) eine Methode der fraktionierten Eiweißbestimmung bekannt, die sich besonders durch die Benutzung eines speziellen spitzen Zentrifugenglases auszeichnet, das durch Aufsetzen eines langen Halses mittels eines Normalschliffs gleichzeitig als Kjehldahlkolben verwendet werden soll. Die Eiweißfällung erfolgt mit Aceton, der Niederschlag wird unmittelbar nach dem Auswaschen in demselben Gefäß verascht. Die Globuline werden in einem zweiten Anteil mit Ammoniumsulfat gefällt und die Albumine im Filtrat nach Kjeldahl bestimmt. Durch die Verwendung von Ammoniumsulfat mit anschließender Stickstoffbestimmung, aus der der Eiweißgehalt berechnet wird, scheinen sich große Fehlerquellen zu ergeben, und zwar dann, wenn die Ammoniumsalze nicht vollständig ausgewaschen werden. Andere Methoden unter Verwendung von Natriumsulfat als Fällungsmittel scheinen empfehlenswerter. Der Gebrauch des Kölbchens müßte erprobt werden. Für die Bestimmung der Eiweißfraktionen ist die alte gravimetrische Methode immer noch am besten und bequemsten [siehe hierzu K. Hinsberg und K. Lang[5])]. Wirkliche Mikromethoden kommen nur dann in Frage, wenn, wie bei Tierversuchen, nur sehr wenig Blut zur Verfügung steht.

Über ein einfaches und primitives Verfahren, um eine relative Vermehrung des Globulins nachzuweisen, berichtet J. Bing[6]).

1 *ccm* Serum wird mit zwei großen Tropfen einer neutralisierten 36%igen Formalinlösung versetzt. Nach 3 Stdn. kann man aus der Stärke der Trübung einen Rückschluß auf den Globulingehalt ziehen, der bei Myelomen, chronischer Infektion usw. erhöht ist.

Auch die Eiweißfällungsreaktionen sind neuerdings vermehrt

---

[1]) Biochim. (russ.) **3**, 713 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 483 (1939). — [2]) Kolloid-Ztschrft. **68**, 69 (1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 301 (1936). — [3]) Journ. of biol. Chem. **127**, 117 (1939). — [4]) Arch. int. Physiol. **44**, 547 (1937). — [5]) Klinische Chemie, Urban und Schwarzenberg, Berlin 1938. — [6]) Acta med. skand. **91**, 336 (1937).

worden. So empfiehlt G. Guyader[1]) die an sich längst bekannte Verwendung von Ferrocyanzink, dem er vor Trichloressigsäure und Phosphorwolframsäure den Vorzug gibt. Doch ist dies nicht zu verallgemeinern, weil die Menge der außer dem Eiweiß niedergeschlagenen Stoffe je nach Art des Fällungsmittels verschieden ist.

Von W. R. Campbell und Marion I. Hanna[2]) wird die Eiweißfällung durch Sulfite untersucht. Die Wirkung ist sehr verschieden; teils entstehen nur Trübungen, teils nur geringe Fällungen. Ammoniumsulfit, Bisulfit und Natriumsulfit verhalten sich wie Ammoniumsulfat und können zur fraktionierten Fällung verwendet werden. Im allgemeinen geht die Wirkung der Löslichkeit der Salze parallel, und abgesehen von Spezialfällen bietet die Sulfitfällung gegenüber den bekannten Salzmethoden keine Vorteile.

In einer zweiten Arbeit[3]) beschreiben die Autoren Versuche über die fraktionierte Albumin-Globulin-Fibrinogenfällung mit ihrer Sulfitmethode.

F. Rappaport und J. Reifer[4]) betonen, daß man mit Aluminiumhydroxyd, Aluminiumwolframat, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Calciumfluorid, Calciumphosphat und Kieselsäure Blut enteiweißen kann. Es werden aber, worauf oben schon hingewiesen wurde, wechselnde Mengen von Nichteiweißstoffen mitgefällt.

Schließlich macht L. Schalm[5]) noch darauf aufmerksam, daß bei der Untersuchung auf Bence-Jones-Eiweiß im Harn Fehler durch die alte Methode entstehen können. Nach Snapper wird Urin mit $^1/_{10}$ Volumen 20%iger Sulfosalicylsäure versetzt, erhitzt und heiß filtriert. Tritt beim Erkalten eine Trübung auf, so ist Bence-Jones-Eiweiß vorhanden. Das Verfahren kann nach den Erfahrungen des Verfassers zu Fehlern führen, die nicht vorkommen, wenn dem Harn vor dem Kochen noch $^1/_6$ Volumen gesättigte NaCl-Lösung zugesetzt wird. Über die Ursache der Fehler ist nichts gesagt.

Zur Bestimmung der Aminosäuren ist von M. Florkin[6]) die Methode von I. S. Danielson[7]) (Modifikation der Methode von O. Folin) einer Neubearbeitung unterzogen worden. Sie beruht auf der Farbentwicklung von Aminosäuren mit Chinon.

Reagenzien. 1. Stammlösung. 0,268 *g* Glykokoll, 0,525 *g* Glutaminsäure und 2 *g* Natriumbenzoat in 1000 *ccm* 0,007 n-Salzsäure. Diese Lösung hält sich besser als eine reine Glykokoll-Lösung. 2. 1,5%ige Boraxlösung. 3. Entfärbungsreagens A 0,1 m-Natriumhyposulfitlösung, B Formollösung; 3 Teile 0,1 n-Salzsäure und 1 Teil Eisessig und 4 Teile 0,15 m-Formollösung werden gemischt (0,15 m-Formaldehydlösung = 11,3 *ccm* 40%ige Lösung ad 1000 *ccm*). 4. 0,25% Phenolphthalein in

[1]) Bull. Biologistes Pharmaciens 1938, S. 64; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3776 (1939). — [2]) Journ. of biol. Chem. **119**, 9 (1937). — [3]) Journ. of biol. Chem. **119**, 15 (1937). — [4]) Mikrochim. Acta **1**, 220 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **102**, 520 (1937). — [5]) Acta brev. neerland. Physiol. Pharmacol. Microbiol. **9**, 4 (1939); durch Ber. ges. Physiol. **112**, 612 (1939). — [6]) Arch. int. Physiol. **44**, 551 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **101**, 545 (1937). — [7]) Journ. of biol. Chem. **101**, 505 (1935).

50%igem Alkohol. 5. 0,07 n-Salzsäure. 6. 0,1 n-Natronlauge. 7. 0,5%ige Lösung von β-naphthochinonsulfosaurem Natrium nach Folin. Stets frisch herzustellen!

Ausführung. Das Blut wird mit Phosphorwolframsäure enteiweißt. Dann gibt man eine Filtratmenge, die 0,02—0,08 *mg* Aminostickstoff enthält, in ein Reagensglas mit Marken bei 5, 10, 20 und 25 *ccm*. Hierauf füllt man mit Wasser auf 5 *ccm* auf und neutralisiert mit NaOH gegen Phenolphthalein. Man setzt 1 *ccm* Salzsäure zu, ergänzt mit Wasser zu 10 *ccm* und gibt dann 2 *ccm* Boraxlösung und 2 *ccm* der Lösung 7 zu. Die Mischung bleibt 20—24 Stdn. im Dunkeln stehen. Dann kommen 2 *ccm* Formollösung und 2 *ccm* Hyposulfitlösung hinzu, man füllt auf 25 *ccm* auf und liest im Stufenphotometer mit Filter S 47 bei 10 *mm* Schicht ab. Leerseite destilliertes Wasser. Von 0—0,08 *mg* Aminostickstoff ist die Eichkurve eine Grade, doch ist es empfehlenswert, die Eichkurve öfter mit der Stammlösung zu kontrollieren und von jeder Probe zwei verschiedene Werte anzusetzen.

Die Chinonmethode von Folin ist nicht spezifisch für Aminosäuren. Es geben auch Ammoniak, Harnstoff, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin und Hippursäure sowie Amine eine Färbung. Auch ist die Farbintensität der einzelnen Aminosäuren verschieden und schwankt, auf denselben N-Gehalt bezogen, zwischen 103% (Valin) und 80% (Prolin), bezogen auf Glykokoll = 100%. Ausführliche Angaben darüber siehe bei Hinsberg und Lang a. a. O., wo sich auch ein ausführliches Referat über zahlreiche weitere Methoden zur Bestimmung der gesamten und einzelner Aminosäuren befindet.

Für den Sonderfall der Unterscheidung von Tyrosin, Tyramin, Methoxytyramin und Hordenin gibt Rosa C. d'Alessio[1]) eine Anweisung. Alkalische Hypochloritlösung gibt mit Tyrosin eine rote, mit Hordenin eine gelbe Farbreaktion. Tyramin und Methoxytyramin geben eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz. Da sich die beiden letzteren mit Glyoxylschwefelsäure unterscheiden lassen, ist für alle vier Substanzen eine Unterscheidungsmöglichkeit gegeben.

Die Bestimmung von Alanin, Serin und Asparaginsäure haben Cl. Fromageot und P. Heitz[2]) beschrieben, in Anlehnung an die Vorschrift von D. B. Jones und O. Moeller[3]). Die bei der Desaminierung von Aminosäuren entstehenden Oxysäuren werden mit 5%iger Quecksilberacetatlösung versetzt, dadurch wird bei Oxydation mit Permanganat die Bildung von Acetaldehyd aus den aus Serin und Asparaginsäure entstandenen Oxysäuren verhindert. Wird nun durch eine Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Piperazin der Acetaldehyd spezifisch nachgewiesen und colorimetrisch bestimmt, so kann das Alanin berechnet werden. Aus anderen Aminosäuren entstandene Aldehyde stören nicht. Läßt man den Zusatz von Quecksilberacetat weg, so kann die Gesamt-

[1]) Rev. Asoc. bioquim. argent. **2**, 47 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5017 (1939). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 52 (1938). — [3]) Journ. of biol. Chem. **79**, 429 (1928).

menge des aus allen drei Aminosäuren entstandenen Acetaldehyds und die Gesamtmenge Serin + Asparaginsäure bestimmt werden.

P. Desnuelle[1]) arbeitet diese Bestimmungsmethode für den Gebrauch des Stufenphotometers um und gibt weiter an, daß man besser die doppelte Menge Quecksilberacetat zusetzt, um für das Alanin spezifische Werte zu erhalten. Zur Bestimmung aller drei Aminosäuren sind 2—5 *g* Eiweiß erforderlich, und es werden z. B. folgende Ergebnisse mitgeteilt:

	Alanin %	Serin %	Asparaginsäure %
Edestin	5,55	0,7	10,6
Casein nach Hammarsten . .	2,7	2,3	4,1
Eiweiß des gelben Fermentes . .	8,2	1,7	3,0

Das sind auf ein Molekül des Fermenteiweißes 65 Mol. Alanin,
11 „ Serin und
16 „ Asparaginsäure.

Zur Bestimmung des Cystins im Harn geben M. X. Sullivan und W. C. Hess[2]) eine neue Arbeitsweise an. Die Reaktion beruht im wesentlichen auf der Farbbildung mit Naphthochinonsulfosäure in Gegenwart von NaCN. Es werden 10 *ccm* Harn mit 4 *ccm* 5%iger NaCN-Lösung in n-Natronlauge gemischt, zentrifugiert, wieder gemischt, wieder zentrifugiert und nach 10 Min. 7 *ccm* klare Lösung mit 2 *ccm* einer 1%igen Lösung von naphthochinonsulfosaurem Natrium 10 Sek. geschüttelt. Dann kommen dazu 5 *ccm* 10%ige Lösung von Na_2SO_3 in 0,5 n-Natronlauge und nach 30 Min. 2 *ccm* 5 n-Natronlauge und 1 *ccm* einer Lösung von $Na_2S_2O_4$ in 0,5 n-Natronlauge, worauf colorimetriert wird. Es ist zu beachten, daß zugesetztes Cystin leicht in den Niederschlag geht, besonders wenn viel Calciumphosphat vorhanden ist. Durch Hydrolyse wird der Cystingehalt vermehrt. Die Methode verlangt, daß die Gruppierung $SH\text{-}NH_2\text{-}COOH$ vorhanden ist. Isocystin, Homocystin, Cystamin und Glutathion reagieren nicht, dagegen Cystindimethylester. Die Modifikation scheint gegenüber der Originalmethode keine Vorteile zu bieten. Im Harn können störende Stoffe durch Behandlung mit Norit oder besser mit Carboraffin entfernt werden.

N. Popovici und A. Radulescu[3]) berichten über eine neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung der Aminosäuren, die sie in guter Übereinstimmung mit der Formoltitration nach Sørensen und der Alkoholtitration nach Harris verglichen haben. Von der bekannten Tatsache ausgehend, daß in einem Lösungsmittel mit geringer Dissoziations-

[1]) Enzymologia **5**, 37 (1938); durch Ber. ges. Physiol. **109**, 163 (1939). — [2]) Journ. of biol. Chem. **116**, 221 (1936) und M. X. Sullivan, Pub. Health Suppl. 78, 1929. — [3]) Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 73 (1938).

konstante eine direkte Titration möglich ist, haben sie das Dioxan mit der Dielektrizitätskonstante 2,2 herangezogen. Die aliphatischen Aminosäuren puffern zwischen p_H-Werten 4 und 10; nach der alten Formulierung drückt sich das in der Schreibweise NH_2-R-COOH aus unter der Annahme, daß die Pufferwirkung der Aminogruppe beim p_H-Wert 4, jene der Säuregruppe bei p_H-Wert 10 liegt. Nach der neuen Formulierung von Bjerrum müßte es gerade umgekehrt sein, was durch das Experiment bestätigt erscheint. Über die theoretische Begründung siehe im einzelnen das Original. Als Indikator verwendeten sie einerseits eine 0,2%ige Lösung von Thymolphthalein und andererseits eine 0,2%ige Lösung von Methylrot in 60%igem Dioxan. Die optimale Konzentration des Dioxan für die Titration ist 50%, wobei die Wassermenge, welche durch Zusatz der Säure oder des Alkalis hinzukommt, berücksichtigt werden muß. Beim Taurin und bei der Asparaginsäure genügt eine Dioxankonzentration von 30%. Die Titration selber wird in üblicher Weise bis zum Umschlagspunkt des Indikators durchgeführt; aus dem Säure- bzw. Laugeverbrauch berechnet man die Aminosäuren. Man kann sowohl die Carboxyl- als auch die Aminogruppen titrieren.

A. Hunter und J. B. Pettigrew[1]) liefern eine ausführliche Anleitung zur enzymatischen Argininbestimmung, die im nachstehenden kurz mitgeteilt wird.

Die enzymatische Bestimmung des Arginins zerfällt in zwei Teile: 1. Die vollständige Hydrolyse der Base mit Arginase; 2. die Bestimmung der Hydrolyseprodukte.

Meist wird der Harnstoff nach B. C. P. Jansen[2]) [modifiziert von A. Hunter und J. A. Dauphinee[3])] bestimmt, indem er durch Urease gespalten und das gebildete Ammoniak titrimetrisch bestimmt wird. H. A. Krebs und K. Henseleit[4]) messen die durch Ureasespaltung gebildete Kohlensäure. Am besten verwendet man den manometrischen Gasanalysenapparat nach D. D. van Slyke[5]) und eine Mischung von Arginase-Urease, die 24 Stdn. bei Zimmertemperatur gestanden hat. Wird die Fermentwirkung durch Zugabe von Alkali unterbrochen, so wird bis zur gasometrischen Analyse noch 2 Stdn. gewartet, weil erst dann maximale Werte gefunden werden. Die Abweichungen sind aber nicht groß. Es lassen sich noch 0,015% Arginin bestimmen.

S. Rapoport und W. Eichinger[6]) bringen Beiträge zur Tryptophanreaktion nach E. Voisenet[7]).

Bezüglich der Tryptophanreaktion von O. Fürth und F. Lieben[8]) werden folgende ergänzende Befunde mitgeteilt. Die Gesamtmenge des Wassers kann bis zu 6,5 *ccm* (das ist ein Drittel des Gesamtvolumens) vermehrt werden, ohne daß eine merkliche Schwächung der Farbstärke eintritt. Wird zur Lösung der Eiweißkörper 0,1 n-Lauge verwendet, so ist

[1]) Enzymologia **1**, 341 (1937). — [2]) Chem. Weekbl. **14**, 125 (1917). — [3]) Journ. of biol. Chem. **85**, 627 (1930). — [4]) Klin. Wochenschrift **11**, 757 (1932). — [5]) Journ. of biol. Chem. **73**, 695 (1927). — [6]) Biochem. Ztschrft. **289**, 288 (1937). — [7]) Bull. soc. chim. de France [3] **33**, 1198 (1906). — [8]) Biochem. Ztschrft. **109**, 124 (1920); vgl. diese Ztschrft. **61**, 205, 206 (1922).

die entwickelte Farbe bedeutend schwächer, als wenn in starker Lauge gelöst wird.

Zur Beseitigung des Fettes in der Milch wird die Probe vorschriftsmäßig angesetzt, dann mit 20 *ccm* konz. Salzsäure aufgefüllt, mit 5 *ccm* Essigester vermischt und durch ein trockenes gehärtetes Filter filtriert. Der Essigesterzusatz muß unter Umständen auf 10 oder 15 *ccm* vermehrt werden. Das Filtrat ist klar und colorimetrierbar. Statt der Extraktion mit Essigester gelingt auch eine Trennung auf der Zentrifuge. Bei der Milch ist die Farbreaktion immer rötlich, man erzielt ein reines Blau, wenn nur 1 Tropfen einer 0,1—0,2%igen Formaldehydlösung verwendet wird. Im Mittel wurden 0,128% Tryptophan in der Milch gefunden, was rund 50% mehr als bei der früheren Ausführung der Reaktion bedeutet. Das Verfahren wurde bisher nur an Casein, nicht an anderen Proteinen nachgeprüft.

Über die polarographische Bestimmung von Eiweiß, Eiweißhydrolysaten, Disulfiden und Sulfiden gibt H. G. Rosenthal[1]) ein kurzes Referat, welches hier z. T. im Wortlaut mitgeteilt wird. Genauere Angaben über die Methodik müssen in den einschlägigen Originalarbeiten nachgelesen werden.

Die Bestimmung der S-S- und S-H-Gruppe kann mit Hilfe einer von R. Brdička[2]) eingeführten katalytischen Methode polarographisch vorgenommen werden. Der Reaktionsverlauf bei dieser katalytischen Bestimmung nach Brdička ist folgender: Die Festigkeit der Bindung S-H wird bei Gegenwart von Kobalt-Ionen durch die koordinative Bindung des Kobalts an den Schwefel gelockert, so daß sich in ammoniakalischem Milieu der Wasserstoff an der Tropfkathode abscheiden kann. Diese katalytische Wasserstoffabscheidung zeigt sich auf den Stromspannungskurven als Stufen, die bei Eiweiß bei einem Potential von —1,4 und —1,6 Volt hervortreten. Bei Gegenwart von Cystein und anderen einfachen Thiolsäuren zeigt sich bei —1,8 Volt ein Strommaximum. In der Folge soll nun gezeigt werden, inwiefern die mit Eiweiß (Serumalbumin), Pepton, Hefeeiweiß und einfachen Thiolsäuren erhaltbaren Stromspannungskurven für diese Substanzen charakteristisch sind, und daß sich in vielen Fällen die polarographische Mikromethode der Sulfhydrylgruppenbestimmung zur Untersuchung biologischer Substanzen eignet.

Cystin läßt sich in einer Konzentration von 3.10^{-7} in insgesamt 0,1 *ccm* noch bestimmen, also lassen sich absolut noch 0,007 γ Cystin erfassen. Hierbei ist es gleichgültig, ob Cystin oder Cystein vorliegt, da schon bei geringem negativen Potential in der Nähe der Tropfkathode alles zu Cystein reduziert wird. Letzteres ist dann als S-H-Verbindung für die katalytische Reaktion verantwortlich.

Folgende Puffermischung wurde zur Erzielung der Katalyse bei der Cystinbestimmung verwendet: 0,001 n-$CoCl_2$-Lösung, 0,1 n-NH_4Cl-Lösung und 0,1 n-NH_4OH-Lösung.

[1]) Mikrochemie **22**, 233 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 207 (1934).

Bei Eiweiß können noch 1,5 γ erfaßt werden. Bei mehr als 0,8 *g* im Liter strebt die Stufenhöhe einem Maximum zu (Grenzwert). Alle Stromspannungskurven beginnen bei —0,8 Volt, so daß die erste Stufe die Kobaltstufe ist und der Konzentration des Kobalts entspricht. Die weiteren beiden Stufen sind dann die Eiweißstufen bzw. ein Strommaximum bei Cystin.

Auch die Säurehydrolyse läßt sich mit dem Polarographen verfolgen. Zuerst zeigt sich die bekannte Eiweißstufe, zum Schluß der Hydrolyse dagegen das bekannte Cystinmaximum.

Einfacher läßt sich die Säurehydrolyse mit Hilfe der Salze des dreiwertigen komplexen Kobalts durchführen. Das dreiwertige Kobalt katalysiert zwar die polarographische Wasserstoffabscheidung aus Eiweißlösungen, gibt aber mit den einfachen Thiolsäuren wie Cystein keinen Effekt. Das völlige Verschwinden der Eiweißstufen zeigt also in diesem Falle die Beendigung der Hydrolyse an. In kleinen Konzentrationen gleicht die Peptonkurve der Eiweißkurve, in größeren Konzentrationen verwischen sich jedoch die Kurven.

Casein zeigt im Polarogramm keinen Effekt. Es übt im Gegenteil auf Eiweißkurven einen unterdrückenden Einfluß aus. Diese unterdrückende Wirkung tritt in geringem Grade auch bei Caseinhydrolysaten auf. Dies zeigt, daß in biologischen Substraten nicht die absolute Menge an Sulfhydryl- und Disulfidgruppen bestimmt werden kann, sondern nur die relative Aktivität dieser Gruppen. J. Sládek und M. Lipschütz[1]) fanden, daß Hydrolysate von Leber ebenfalls die Cystinstufe hemmen, und zwar sind hier speziell Arginin, Histidin, Tryptophan, β-Phenyl-β-Alanin und β-Phenyl-α-Alanin verantwortlich zu machen. Da im Casein diese fünf Aminosäuren 13% gegen 0,06% Cystein ausmachen, ist die Wirkung des Caseins erklärlich. Beim Serumalbumin ist das Verhältnis 12,8% zu 2,5 bis 4,2% Cystein.

Ferner konnte die Vermehrung der Bäckerhefe im Polarographen verfolgt werden.

Die Untersuchung des Harnes erstreckte sich auf die Bestimmung von Eiweiß und Polypeptiden und von Cystin.

Für Eiweiß wurde die Katalyse mit komplexen KobaltIII-Verbindungen verwendet. In 10—50facher Verdünnung gibt der menschliche Harn eine gut meßbare Eiweißstufe. Die Stufenhöhen in Verbindung mit Albuminvergleichsbestimmungen lassen auf einen hohen Polypeptidgehalt schließen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Schwefelgehalt der Harneiweißkörper verschieden sein kann. Bei Nephritisharn kam folgende Technik zur Anwendung.

0,2 n-NH_4OH, 0,25 n-NH_4Cl-Lösung, 0,01 n-Kobalthexaminchloridlösung, 5 *ccm* Ammoniak, 4 *ccm* Ammoniumchloridlösung und 1 *ccm* Kobaltlösung + 0,2 *ccm* Harn werden gemischt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers soll so eingestellt sein, daß die Kobaltstufe 10—20 *mm* beträgt. Es wird von —0,8 Volt an polarographiert. Die Höhe der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 132 (1936).

Eiweißstufe wird dann in der Weise bestimmt, daß von der Höhe des Kobaltsättigungsstromes aus bis zur Höhe der Eiweißstufe oder des Eiweißmaximums gemessen wird. Diese Zahl wird mit einem Harn als Standardwert verglichen. Polarographisch werden im Durchschnitt 25% mehr als bei chemischer Analyse gefunden. Es können aber auch 100% sein. Nach der üblichen Koagulation mit Essigsäure und Natriumacetat zeigt das Filtrat immer noch eine Eiweißstufe, die auf eine vermehrte Ausscheidung von abgebautem Eiweiß, Polypeptiden und Oxyproteinen zurückgeführt werden kann.

Für die Untersuchung auf Cystin wird der KobaltII-Puffer genommen. Eiweiß stört hierbei nicht, weil der Harn 200—1000fach verdünnt werden kann.

1 *ccm* 0,01 n-$CoCl_2$-Lösung + 4 *ccm* 0,25 n-NH_4Cl-Lösung und zuletzt 5 *ccm* 0,2 n-Ammoniak werden gemischt. Hinzu kommen 0,5 *ccm* eines 10fach verdünnten Harnes.

Für die Bestimmung des Glutathions besitzen wir noch keine spezifische Methode; besonders macht es Schwierigkeiten, das Glutathion von störenden Stoffen wie Cystein, Thionein und Ascorbinsäure zu trennen. Am besten hat sich die Fällung mit Cadmiumsalzen bewährt, und es gelingt sogar in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, das oxydierte Glutathion zu reduzieren und anschließend mit Cadmiumsalzen zu fällen. Eine wichtige Fehlerquelle ist die Autoxydation, die durch Verwendung von stark sauren Eiweißfällungsmitteln verhindert werden kann. Nach Fällung als Cadmiumsalz ist diese Fehlerquelle nicht mehr so groß. Eine brauchbare Methode haben L. Binet und G. Weller[1]) angegeben, die sie nachträglich noch verbessert haben[2]).

Sofort nach dem Tod der Tiere werden 1—2 *g* Gewebe entnommen, mit der Schere fein zerkleinert und in ein 5 *ccm* 10%ige Trichloressigsäure enthaltendes gewogenes Gläschen übergeführt. Nach der Eiweißfällung wägt man, zerreibt mit Sand, setzt weitere 5 *ccm* Trichloressigsäure zu, zerreibt nochmals, nutscht ab und wäscht den Niederschlag 4mal mit 5 *ccm* Trichloressigsäure aus. Man erhält etwa 25 *ccm* Extrakt. Von Blut nimmt man 3—5 *ccm* in 10 *ccm* Trichloressigsäure. Man bringt nun je 10 *ccm* Extrakt in große Zentrifugengläser, neutralisiert zuerst grob mit konzentrierter, dann bis zum Umschlag von Bromthymolblau nach Blau mit 0,5%iger Natronlauge. Zur Fällung des reduzierten Glutathions wird sofort mit Cadmiumlactat versetzt.

Die andere Probe zur Bestimmung des Gesamtglutathions wird zur Reduktion mit 1 *ccm* 5%iger KCN-Lösung versetzt, darauf wird nach 30 Min. eine Lösung von 3% Cadmiumlactat in 0,1%iger Essigsäure bis zum Umschlag nach Gelb zugesetzt. Zu der nun opalescierenden Lösung kommen weitere 2 *ccm* 2%iger Cadmiumlactatlösung und 0,5%ige Natronlauge bis zum Umschlag nach Blau. Nach 2 Stdn. muß scharf zentrifugiert und die Flüssigkeit abgegossen werden. Das Gläschen wird innen mit Filtrierpapier getrocknet. Waschen mit Alkohol ist nicht empfehlenswert.

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 1284 (1934). — [2]) Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 358 (1936); **20**, 123 (1937).

Der Niederschlag wird nun in 10 *ccm* 10%iger Phosphorsäure gelöst, ein gemessener Überschuß von 0,004 n-Jodlösung zugefügt und das überschüssige Jod zurücktitriert.

Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß 2 Mol reduziertes Glutathion durch 2 J zu 1 Mol der Disulfidverbindung oxydiert werden. Dann ergibt die zur Oxydation verbrauchte Menge 0,004 n-Jodlösung, multipliziert mit 30,7, die vorhandene Menge Glutathion in Milligrammen für die analysierte Probe. Nach F. Hartner und E. Schleiß[1]) verläuft die Reaktion aber nie genau nach dieser Gleichung, während sich mit nascierendem Brom sehr genau folgende Umsetzung erreichen läßt:

$$R\text{-}SH + 6\,Br + 3\,H_2O = R\text{-}SO_3H + 6\,HBr$$
$$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 10\,Br + 6\,H_2O = 2\,R\text{-}SO_3H + 10\,HBr.$$

Sie benutzen daher zur titrimetrischen Bestimmung 0,001 n-Bromatlösung mit Bromid in saurer Lösung.

Für die Bestimmung des Histamins sind im allgemeinen nur pharmakologische Methoden brauchbar, weil die Konzentration der Base für einen chemischen Nachweis zu gering ist. Nach C. F. Code[2]) soll man 10 *ccm* Blut mit 15 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure fällen, nach ½—1 Stde. filtrieren, dann das Filtrat mit 10 *ccm* konz. Salzsäure 1½ Stdn. kochen und durch mehrfaches Verdampfen mit Alkohol die Säure entfernen. Den Rückstand zieht man 3mal mit je 2 *ccm* Wasser aus, füllt auf 10 *ccm* auf und stellt die Histaminkonzentration in dem so gewonnenen Extrakt im Tierversuch fest.

Bei größeren Histaminkonzentrationen, wie sie in Bakterienkulturen vorkommen können, schlagen A. H. Eggerth, R. J. Littwin und Joyce V. Deutsch[3]) vor, die Base aus schwefelsaurer Lösung mit einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 1 Teil Amylalkohol im Schaukelapparat nach E. M. P. Widmark[4]) 24 Stdn. zu extrahieren. Das Lösungsmittel dampft man ab, neutralisiert mit Soda und alkalisiert mit Borax bis zum p_H-Wert 9—10, um Ammoniak und flüchtige Amine abdestillieren zu können. Die Bestimmung des Histamins erfolgt nun im Rückstand nach K. K. Koessler und M. T. Hanke[5]) colorimetrisch mittels einer Diazoreaktion. Aus den Extraktionsrückständen konnte auch Histaminpikrat isoliert werden. Andere nicht flüchtige Amine wie Imidazole und Tyramin können stören, es muß daher auf ihre Anwesenheit geprüft werden. Die Erkennung dieser Basen muß im Original eingesehen werden.

Auch für die Bestimmung des Acetylcholins kommen nur biologische Auswertungsmethoden in Frage. E. Kahane und Jeanne Levy[6]) finden, daß auch zugesetztes Acetylcholin nur im Plasma, nicht aber in den Erythrocyten wiedergefunden wird. Man versetzt 10 *ccm* Blut mit 0,5 *mg* Eserinsulfat und 20 *mg* Natriumfluorid, zentrifugiert 15 Min. mit 5000 Touren, gießt das Plasma ab, wäscht die Erythrocyten nochmals

[1]) Mikrochemie **20**, 163 (1936). — [2]) Journ. Physiology **89**, 257 (1937). — [3]) Journ. Bacteriology **37**, 187 (1939). — [4]) Biochem. Ztschrft. **179**, 263 (1926); vgl. diese Ztschrft. **85**, 100 (1931). — [5]) Journ. of biol. Chem. **39**, 497 (1919). — [6]) Compt. rend. Séance Soc. biol. Filiales Associées **127**, 10 (1938).

mit physiologischer Kochsalzlösung aus, gibt die NaCl-Lösung zum Plasma, mischt und testet einen Teil dieser Lösung am Blutegelpräparat aus.

Für die Bestimmung des Harnstoffs sind bereits unzählige Methoden vorgeschlagen worden. Ein Teil ist sehr einfach, wie z. B. die Bestimmung mit Bromlauge; viele kranken aber an einer großen Unspezifität und geringen Genauigkeit, so daß sie nur für klinische Untersuchungen in Betracht kommen. Ein gutes aber umständliches Verfahren ist die Ammoniakbestimmung aus Harnstoff nach Zersetzung mit Urease. Die Verwendung von Xanthydrol ist alt, sie entsprach aber bis jetzt noch nicht den praktischen Bedürfnissen. Die oxydimetrische Bestimmung des Xanthydrolharnstoffs ist schon von L. Cuny und J. Robert[1]) vorgeschlagen worden. Da aber dieses Verfahren nicht ganz befriedigt, wird von I. Claudatus und M. Botezatu[2]) für die Bestimmung des Harnstoffes, besonders im Serum eine neue Methode vorgeschlagen, die es gestattet, bei 0,2—0,4 *mg* Harnstoff mit einem maximalen Fehler von 1,5% zu arbeiten.

Reagenzien. 1. Konz. Tanret-Reagens: Quecksilberchlorid 2,71 *g*, Kaliumjodid 7,2 *g*, Eisessig 66,6 *ccm*, Wasser auf 100,0 *ccm*. 2. 10%ige Lösung von Xanthydrol (Merck), in einem Gemisch gleicher Teile Methylalkohol und Eisessig bei gelinder Wärme gelöst. 3. Eisessig. 4. Konz. Schwefelsäure (D 1,84). 5. Natriumsulfat reinst (wasserfrei). 6. Natriumwolframat kryst. 7. Kaliumjodat, reinst. 8. 1%ige Stärkelösung. 9. 0,25 n-Natriumthiosulfatlösung. 10. 5%ige Kaliumjodidlösung.

Ausführung. 1 *ccm* Serum wird mit 1 *ccm* Tanret-Reagens gemischt und dann zentrifugiert. 1 *ccm* klares Zentrifugat in 1 *ccm* Eisessig und 0,1 *ccm* Xanthydrollösung bleiben in einem Zentrifugenglas 1 Stde. stehen, dann wird zentrifugiert und 3mal mit je 1 *ccm* 96%igem Alkohol gewaschen. Man spült den Niederschlag mit wenig Wasser in eine kleine Porzellanschale und dampft nach Zusatz von 0,3 *g* wasserfreiem Natriumsulfat zur Trockne ein. Den Rückstand bringt man nun mit Hilfe eines Spatels in ein Kugelrohr, in dem sich schon 0,2 *g* gepulvertes Kaliumjodat und ein Krystall Natriumwolframat als Katalysator befinden. Die Schale wird 3mal mit je 1 *ccm* konz. Schwefelsäure ausgespült. Das Rohr wird zugeschmolzen und ½ Stde. im Trockenschrank bei 200° belassen. Nach dem Erkalten öffnet man das Rohr, gießt den Inhalt in einen Destillierkolben, spült nach und destilliert das Jod in eine Vorlage mit 10 *ccm* Kaliumjodidlösung. Der Inhalt der Vorlage wird unter Zusatz von Stärke mit 0,25 n-Thiosulfatlösung titriert. Die verbrauchte Menge von Thiosulfat mal 0,103 ergibt den Harnstoff in Milligrammen.

Die gleiche Fällung, aber eine anschließende gravimetrische Wägung benutzen P. Wenger, Ch. Cimermann und A. Maulbetsch[3]) und auch B. Kisch[4]), während Florence Beattie[5]) die gelbe Lösung von Dixan-

[1]) Bull. Soc. Chim. Biol. **13**, 1167 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 68 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **300**, 325 (1939). — [3]) Mikrochemie **14**, 129, 132 (1933); vgl. diese Ztschrft. **101**, 315, 318 (1935). — [4]) Biochem. Ztschrft. **225**, 193 (1930). — [5]) Biochemical Journ. **22**, 711 (1928).

thylharnstoff in 50%iger Schwefelsäure zur Colorimetrie verwendet. S. I. Yoshimatsu[1]) gibt an, daß nach Oxydation mit H_2O_2 das Reaktionsprodukt mit dem Phenolreagens nach Folin eine blaue Farbe gibt, die sich colorimetrisch auswerten läßt.

Die Bestimmung des Guanidins beansprucht physiologisches Interesse, doch ist es schwierig, vom Kreatin zu trennen. Wenn man nämlich zur Reinigung an Norit oder Tierkohle adsorbiert, wird Kreatin in Guanidin umgewandelt und danach mitbestimmt. J. E. Andes und V. C. Myers[2]) sagen, daß die Pikrinsäuremethode von I. Greenwald[3]) wegen fehlender Spezifität nur von geringem Wert sei, sie verwenden daher ein spezielles Nitroprussidnatriumreagens und bringen für Kreatin eine Korrektur an. Diese beträgt

bei 30 *mg*-% Kreatin etwa 0,24 *mg* Guanidin
100 „ „ „ 0,70 „ „
180 „ „ „ 1,08 „ „

Auch Kreatinin wird von Kohle adsorbiert und gibt eine Färbung. Andes und Myers schlagen einen Analysengang vor.

Reagenzien. 40%ige Bleiacetatlösung; 10%ige und 0,06%ige Natronlauge; gesättigte Na_2HPO_4-Lösung; Säure-Alkohol-Mischung (2 *ccm* 10 n-Salzsäure auf 1000 *ccm* Alkohol); 95%iger Äthylalkohol; Nitroprussidreagens: 1 Teil 10%ige Natronlauge, 1 Teil Nitroprussid, 1 Teil $K_3[Fe(CN)_6]$ (NH_3-frei). Die Lösung ist im Eisschrank lange haltbar. Ein geringer Niederschlag ist belanglos.

Ausführung. 25 *ccm* Harn werden mit 10 *ccm* Bleiacetatlösung und 5 *ccm* 10%iger Natronlauge verrührt; dann wird zentrifugiert. 30 *ccm* Filtrat werden mit 15 *ccm* Natriumphosphat gefällt, wieder zentrifugiert und schließlich 8 *ccm* Filtrat mit 0,2 *g* Norit 20 Sek. geschüttelt. Dann wird abgesaugt und der Niederschlag 2mal mit 0,06%iger Natronlauge gewaschen. Den Niederschlag gibt man in das Fällungsgefäß zurück, dazu 25 *ccm* Säure-Alkohol-Mischung; dann wird gut geschüttelt, filtriert, im Luftstrom bei 80—90° zur Trockne verdampft und wieder in 30 *ccm* Äthylalkohol aufgenommen.

Man filtriert die alkoholische Lösung, bringt 25 *ccm* Filtrat wie oben zur Trockne, löst dann den Rückstand in 2 *ccm* Wasser, versetzt mit 0,5 *ccm* Nitroprussidreagens, zentrifugiert, wenn nötig, noch kurz und colorimetriert innerhalb 9 Min. Die absoluten Werte entnimmt man einer Eichkurve, die mit Guanidinmengen von 0,03—0,05 *mg* angelegt wird.

Die Autoren finden von zugesetztem Methylguanidin 85% wieder; als Ausscheidung nehmen sie 3—5 *mg* im Tag beim Menschen an. Sie finden 50% weniger als C. J. Weber[4]).

Auch M. X. Sullivan[5]) beschreibt eine colorimetrische Guanidinbestimmung mit Naphthochinonsulfosäure, auf die hier

[1]) Tohoku Journ. of exp. med. **13**, 1 (1929). — [2]) Journ. of biol. Chem. **118**, 137 (1937). — [3]) Journ. of biol. Chem. **86**, 333 (1930). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 399 (1932). — [5]) Journ. of biol. Chem. **116**, 233 (1936); Proc. Soc. exp. Biol. Med. **33**, 106 (1935); vgl. diese Ztschrft. **114**, 446 (1938); Journ. of biol. Chem. **109**, LXXXIX (1935).

nur hingewiesen sei. Mit diesem Reagens sollen substituierte Guanidine und Biguanidine nur eine gelbe Farbe geben, während Guanidin selbst eine rote Färbung gibt.

Bezüglich der quantitativen Harnindikanbestimmung macht H. Eucker[1]) darauf aufmerksam, daß nach seinen Erfahrungen alle Methoden, die mit Bleiacetatfällung arbeiten, bis zu 40% zu niedrige Werte ergeben. Die fehlende Menge wird quantitativ im Niederschlag wiedergefunden. Ohne Bleifällung arbeitet z. B. die Vorschrift von F. Böhm und G. Grüner[2]), bei der der native Harn mit Hexylresorcinol in Gegenwart von $FeCl_3$ kondensiert wird.

Die Bestimmung des Purinstickstoffs basiert entweder auf den Arbeiten von M. Krüger und Julius Schmid[3]) (Fällung mit Kupferhydrogensulfit) oder nach H. Ludwig[4]) und nach E. Salkowski[5]) (Fällung als Silbersalze). Es hat sich gezeigt, daß letztere in sehr verdünnten Lösungen nicht quantitativ ist. Die Fällung nach Krüger und Schmid ist nicht absolut spezifisch, es werden Albumosen und Peptone und sogar Ammoniak mitgefällt. Deshalb verwenden H. v. Euler und G. Schmidt[6]) möglichst kleine Mengen von Kupfersulfat, um die Menge der absorbierten Substanzen zu vermindern. Zusatz von Essigsäure soll den hemmenden Einfluß der Chloride ausschalten. T. Raekallio[7]) findet nun, daß bei 10 bis 30 *mg*-% sowohl Harnsäure als auch Adenin, Xanthin und Hypoxanthin quantitativ mit Kupfersalzen gefällt werden können und daß Ammoniumsalze, bis zu 25 *mg*-% zugesetzt, die Analysenergebnisse nicht verändern. Eine Wirkung der Peptone konnte nicht festgestellt werden. Die Adeninniederschläge lassen sich zur Entfernung der Beimengungen aus dem Harn gut auswaschen, aber die Harnsäureniederschläge sind in verdünnter Essigsäure zu löslich, sie lassen sich aber ohne Verluste mit der nachstehend angeführten Waschflüssigkeit auswaschen. Für die Bestimmung werden folgende Angaben gemacht:

Reagenzien. Kryst. Natriumacetat; Eisessig; 5%ige Kupfersulfatlösung; etwa 40%ige Natriumhydrogensulfitlösung; Waschflüssigkeit, enthaltend 5 *ccm* Eisessig, 4 *ccm* Kupfersulfatlösung und 5 *g* Soda in 100 *ccm*. Außerdem zur Veraschung und colorimetrischen N-Bestimmung Schwefelsäure, Perhydrol, Natriumhydroxyd, Nesslers Reagens.

Ausführung. Harn wird, wenn nötig, durch Kochen mit Essigsäure eiweißfrei gemacht, filtriert und je nach dem Puringehalt 1:2 oder 1:4 verdünnt. Davon nimmt man 2 *ccm*, gibt 0,5 *ccm* Eisessig und etwa 0,2 *g* Natriumacetat zu, erhitzt zum Sieden, setzt dann je 0,25 *ccm* Hydrogensulfitlösung zu und kocht weiter 2 Min. über einer kleinen Flamme. Die heiße Mischung wird in ein spitzes Zentrifugenglas von 10 *ccm* Fassungsvermögen gekippt und 8 Min. bei 3000 Touren geschleudert. Die Flüssigkeit saugt man ab, gibt 0,25 *ccm* Hydrogensulfitlösung und 1 *ccm* Wasch-

[1]) Ztschrft. ges. exp. Med. **102**, 589 (1938). — [2]) Klin. Wochenschrift **36**, 1279 (1936). — [3]) Ztschrft. physiol. Chem. **45**, 1 (1905); vgl. diese Ztschrft. **45**, 401 (1906). — [4]) Wiener med. Jahresber. 1884, S. 597. — [5]) Zentrbl. f. med. Wiss. **32**, 514 (1894); Pflügers Arch. f. ges. Physiol. **69**, 280 (1898). — [6]) Ztschrft. physiol. Chem. **223**, 215 (1934). — [7]) Skand. Arch. Physiol. **81**, 1 (1939).

flüssigkeit in das Zentrifugenglas, indem man mit einem feinen Glasröhrchen aufrührt und gleichzeitig Luft durchbläst. Das Reagensglas wird mit im ganzen 9 *ccm* heißer Waschflüssigkeit in das Zentrifugenglas ausgespült, indem man jeweils etwa 2,5 *ccm* nimmt. Es wird wieder zentrifugiert, die Waschung nochmals wiederholt und schließlich der Niederschlag mit wenig Wasser in den Veraschungskolben übergeführt. Die Stickstoffbestimmung geschieht in üblicher Weise. Es werden bei Normalpersonen 20—76 *mg*-% Purinstickstoff gefunden.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Phosphat-Ionen beschreiben E. Cattelain und P. Chabrier[1]). Sie fällen das Phosphat vollkommen als Tribleiphosphat, lösen den Niederschlag in überschüssiger Salpetersäure und titrieren in bekannter Weise die freie Phosphorsäure zwischen dem Umschlagspunkt von Methylorange und Phenolphthalein. Man gibt z. B. in ein Zentrifugenglas 5 *ccm* neutrale Bleiacetatlösung und 25 *ccm* Harn. Man erhält einen Niederschlag, der aus Tribleiphosphat, Uraten, Carbonaten und Bleisulfat besteht und der durch Harnfarbstoffe gefärbt erscheinen kann. Der abzentrifugierte Niederschlag wird sorgfältig mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser auf Zusatz von Kaliumchromat keinen Niederschlag mehr zeigt. Der nun verbleibende Rückstand besteht ausschließlich aus Tribleiphosphat und Bleisulfat. Man löst ihn in 5 *ccm* 2,5 n-Salpetersäure, füllt auf 50 *ccm* auf, entfärbt mit einer Messerspitze Tierkohle und titriert 25 *ccm* des farblosen Filtrates.

Zur Bestimmung der gametocid wirkenden Stoffe im Harn wird von A. Tchitchibabine und Ch. Hoffmann[2]) eine neue, sehr empfindliche Farbreaktion mitgeteilt. Das 6-Methoxy-8-(diäthylamino-isopentylamino) Chinolin (Plasmochin oder Praequine) und das 6-Methoxy-8-(diäthylaminopropylamino) Chinolin (Rhodochin oder Plasmocid) sind ziemlich toxisch und werden im Organismus gespeichert. Daher ist es notwendig, ihre Ausscheidung zu verfolgen. Da nun die Ausscheidung sehr langsam erfolgt, liegt die Notwendigkeit für eine sehr empfindliche Reaktion vor. W. Schulemann, F. Schönhöfer und A. Wingler[3]) haben eine Reaktion mit Chloranil (Tetrachlorchinon) beschrieben, mit welcher noch Plasmochin in einer Konzentration von 1:200000 erkannt werden kann. Tchitchibabine und Mitarbeiter finden, daß mit Hilfe von Jodsäure die Plasmochine noch in einer Verdünnung von 1:2 Millionen in saurer Lösung erkannt werden können, während nach Ätherextraktion die Reaktion noch bei 1:10 Millionen positiv ausfällt. Man kann prinzipiell alle Oxydationsmittel verwenden, wie z. B. Salpetersäure, Chromsäure, kalte Perschwefelsäure, Benzoepersäure (heiß) (bei diesen fällt aber die Farbe viel schwächer aus).

Ausführung. 200 *ccm* Harn werden mit 50 *ccm* 30%iger Sodalösung alkalisiert und in einem 500 *ccm*-Schütteltrichter 3mal mit je 25 *ccm* Äther extrahiert, wobei man jedesmal gut absitzen lassen muß. Der Äther wird

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 128 (1938). — [2]) Bull. Soc. Pathol. exotique **31**, 740 (1938). — [3]) Abhandl. Gebiete Auslandskunde Hamb. Univ., 26. Reihe, D Med., Bd. II.

gesammelt, mit einigen Gramm Pottasche getrocknet, in einen zweiten Scheidetrichter von 125 *ccm* filtriert und dann mit 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure geschüttelt. Die Schwefelsäure läßt man in ein Reagensglas ab, kocht 30 Sek., um den Äther zu vertreiben, was für den Ausfall der Reaktion wichtig ist, und versetzt nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von Jodsäure. Man schüttelt durch, wonach sich im Falle der Anwesenheit von Plasmochin nach 2—3 Min. eine violette Farbe entwickelt, die sich nach etwa $^1/_2$ Stde. noch etwas verstärkt. Es wurden auf diesem Wege noch 0,1 *mg* Plasmochin in 1 *l* Harn nachgewiesen. Der Nachweis mit Chloranil ist in diesem Falle negativ. Eine quantitative Auswertung der Reaktion wird nicht mitgeteilt.

Zur Bestimmung von Barbitursäurepräparaten im Harn wird von J. T. Brundage und Ch. M. Gruber[1]) ein neues Verfahren mitgeteilt. An Reagenzien werden benötigt Norit, der durch Waschen mit Wasser und Salzsäure vorbehandelt ist, und peroxydfreier Äther.

Man nimmt 5—20 *ccm* Harn, verdünnt 5—10fach, säuert mit Salzsäure an und schüttelt 10 Min. mit 1 *g* Norit. Nun wird durch Asbest abgesaugt, der Kohleasbest mit wenig Äther und mit 8 *g* Calciumsulfat verrieben, um das Wasser zu binden, welches leicht Emulsion verursacht. Danach wird 45 Min. lang mit einem Äther-Petroläther-Gemisch (1:1) geschüttelt, wobei die Harnpigmente nicht in Lösung gehen. Besser ist es, in einem Extraktionsapparat zu extrahieren. Der nach dem Vertreiben des Extraktionsmittels verbleibende Rückstand wird in Chloroform gelöst und mit 0,1 *ccm* einer 1%igen Kobaltacetatlösung in Methylalkohol und 0,6 *ccm* einer 5%igen Isopropylaminlösung in Methylalkohol versetzt. Es entsteht eine violette Farbe, die colorimetrisch ausgewertet wird. Vom Blut nimmt man von kurzwirkenden Barbitalen 20 *ccm*, die nach O. Folin und H. Wu enteiweißt werden. Man neutralisiert mit Natronlauge, säuert mit Salzsäure schwach an und verfährt weiter wie oben. Veronal, Luminal, Amytal, Embutal, Orbital, Evipan werden bei der Bestimmung nicht verändert. Im Original finden sich viele interessante pharmakologische Angaben[2]).

Nach F. Reimers[3]) kann das Ergotoxin im Ergometrin leicht durch Fällung mit Pikrinsäure nachgewiesen werden. Zur Bestimmung des wahren Gehaltes an Ergometrinbase in Handelspräparaten wird ein titrimetrisches Verfahren als Mikromethode vorgeschlagen. Man titriert mit Salzsäure mit Bromphenolblau als Indikator und unter Benutzung einer Glaselektrode.

Die Sulfonamide haben in der Pharmakologie eine weite Verbreitung gefunden. Über das p-Aminobenzolsulfonamid berichten E. K. Marshall jun., K. Emerson jun. und W. C. Cutting[4]), daß es vom Magen und Darm rasch in 4 Stdn. resorbiert wird. Werden täglich große Mengen zugeführt, so stellt sich nach 1—2 Tagen ein Gleichgewicht zwischen Ein- und Ausfuhr her, fast 100% erscheinen im Harn. Wird die

[1]) Journ. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**, 379 (1937). — [2]) Vgl. auch H. Oettel, Arch. der Pharm. **274**, 1 (1936). — [3]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **11**, 252 (1938). — [4]) Journ. Americ. med. Ass. **108**, 953 (1937).

Zufuhr ausgesetzt, so ist die Ausscheidung nach 1—2 Tagen beendet, wird aber durch Nierenstörungen verzögert. Im Harn von Hunden ist p-Aminobenzolsulfonamid unverändert, bei Kaninchen größtenteils gebunden, bei Menschen teils frei und teils gebunden. Nach peroraler Verabreichung ist die Konzentration im Liquor niedriger als im Blut. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt nach Diazotierung und Kupplung in saurer Lösung mit α-Naphthylamin. Die Empfindlichkeit dieses Nachweises erreicht 1:20 Millionen. Man braucht folgende Reagenzien: 0,1 n-Salzsäure; frische 0,1%ige Natriumnitritlösung; 95%igen Äthylalkohol; alkoholische 1%ige Dimethyl-α-Naphthylaminlösung; eine 200 *mg*-%ige Standardlösung des Sulfonamids, von der zum Vergleich Verdünnungen von 0,2—1 *mg*-% hergestellt werden.

Ausführung. Harn wird so verdünnt, daß er noch 0,5—1,5 *mg*-% enthält, und davon werden 10 *ccm* mit 2 *ccm* Salzsäure und 1 *ccm* Natriumnitritlösung geschüttelt, sodann werden unter Schütteln weiter 5 *ccm* Alkohol und 1 *ccm* Naphthylaminlösung zugegeben. Eine Standardlösung wird in gleicher Weise behandelt und mit der Probe colorimetrisch verglichen. Blut wird durch Zusatz von 9 Raumteilen Alkohol gefällt und nach 10 Min. filtriert; 10 *ccm* Filtrat werden mit 5 *ccm* Wasser usw., wie vorstehend beim Harn beschrieben ist, weiter behandelt. Da durch Testanalyse belegt wird, daß nur 92% der zugesetzten Mengen wiedergefunden werden, wird das Resultat durch 0,92 dividiert. Die Fehlerbreite soll 2—3% betragen. Im Original sind viele Ausscheidungskurven von Tieren und Menschen angegeben.

Nach großen Ulirongaben fällt oft ein Teil desselben im Harn aus, weshalb nur frischer Harn verwendet werden soll, wie von G. Hecht[1]) betont wird. Durch Zusatz des gleichen Volumens 0,1 n-Natronlauge kann alles Uliron in Lösung gebracht werden; wenn man darauf mit dem 8fachen Volumen n-Salzsäure ansäuert, besteht bei der nun eingetretenen Verdünnung keine Gefahr mehr, daß Uliron ausfällt. Je nach Bedarf kann auch mit n-Salzsäure weiter verdünnt werden. Zur weiteren Bestimmung verfährt man folgendermaßen: Zu 1 *ccm* dieser Verdünnung kommt 1 *ccm* frische 1%ige Natriumnitritlösung und dann 1 *ccm* 0,2%ige Aminosulfosäure, um überschüssiges Nitrit zu zersetzen, was fast augenblicklich geschieht. Auch Harnstoff ist verwendbar, die Zersetzung dauert aber länger. Alsdann setzt man 1 *ccm* einer 0,3%igen Äthyl-α-Naphthylaminchlorhydratlösung zu. Diese Lösung ist durch Filtrieren und Aufkochen öfter frisch zuzubereiten. Die Farbe tritt sofort auf; man füllt dann auf 10 *ccm* auf und kann gegen eine Vergleichslösung oder im Absolutcolorimeter messen. Durch Hydrolyse von 10 *ccm* Harn, der mit 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge 1 Stde. am Rückfluß gekocht wird, kann gebundenes Uliron verseift werden. Nach dem Abkühlen füllt man mit 2 n-Salzsäure auf 100 *ccm* auf und verfährt wie oben. Nach der Verseifung kann durch Eigenfarbe 0,01% Uliron vorgetäuscht werden.

In Anlehnung an die obige Methode von Marshall und Mitarbeitern wird das Blut mit 9 Raumteilen Alkohol tropfenweise gefällt; 5 *ccm* Substrat

[1]) Dermatol. Wochenschrift **106**, 261 (1938).

werden dann mit 1 *ccm* Salzsäure und 0,1 *ccm* Natriumnitritlösung und 1 *ccm* Aminosulfosäurelösung versetzt. Danach kommt 1 *ccm* Naphthylaminlösung hinzu, worauf die colorimetrische Bestimmung sofort angeschlossen werden kann. Liquor cerebrospinalis kann in der gleichen Weise wie Blut untersucht werden.

Für den Nachweis von Morphin und Heroin geben O. Frehden und Chen-Hua Huang[1]) eine Tüpfelreaktion, die sich im allgemeinen an die längst bekannten Farbreaktionen hält mit dem Unterschied, daß die Erfassungsgrenze wesentlich herabgesetzt ist.

10 *ccm* Harn werden mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gegen Lackmus schwach alkalisiert und in einem zylindrischen Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen einer Mischung aus 9 Teilen Chloroform und 1 Teil Isopropylalkohol ausgeschüttelt. Diese Behandlung wird 2mal wiederholt. Die Emulsionsschicht kann man zerstören, indem man auf einem Wasserbad im Erlenmeyerkolben erhitzt und den sich abscheidenden wäßrigen Teil nochmals extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf einem siedenden Wasserbad fast zur Trockne verdampft; aliquote Teile werden schließlich in Mikrotiegeln unter tropfenweisem Zusatz der verdampfenden Flüssigkeit vollkommen bei 70—80° getrocknet. Mit dem Rückstand stellt man folgende Reaktionen an:

1. Die Reaktion nach A. Froehde[2]). Von einer Lösung von 5—10 *mg* Ammoniummolybdat in 1 *ccm* Schwefelsäure werden 2—3 Tropfen zugesetzt. Bei Anwesenheit von Morphin tritt eine dunkelviolette Färbung auf. Erfassungsgrenze 0,1 γ in reinen Lösungen, 5—10 γ in Harnextrakten.

2. Die Reaktion nach R. Marquis[3]). Von einer Lösung von 2 bis 3 Tropfen Formalin in 3 *ccm* konz. Schwefelsäure setzt man 1—3 Tropfen dem Rückstand zu, der bei Anwesenheit von Morphin violett wird. Die Erfassungsgrenze in reinen Lösungen ist 1 γ, bei Harnextrakten 40 γ.

3. Die Reaktion von G. Pellagri[4]), modifiziert von den Autoren.

Man dampft bei 100° den Tiegelrückstand mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1,0 *ccm* Salzsäure ab, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist. Man erwärmt noch 5 Min. länger, kühlt ab, verdünnt mit 1 Tropfen Wasser, macht mit festem Natriumhydrogencarbonat gerade eben alkalisch, was mit schmalen Streifchen Lackmuspapier kontrolliert wird, und gibt dann mit einem dünnen Glasstab etwas alkoholische 1%ige Jodlösung zu. Die Lösung wird grün bei Anwesenheit von Morphin. Die Farbe kann mit Äther, der dabei eine violette Färbung annimmt, ausgeschüttelt werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei 2 γ in reinen Lösungen und bei 20—40 γ in Harnextrakten.

Ist die Lösung durch einen Überschuß von Jod braun geworden, so kann sie unbeschadet der grünen Farbe mit Thiosulfat entfärbt werden.

Bei positivem Ausfall der drei Reaktionen kann nach Ansicht der Autoren mit ziemlicher Sicherheit auf Morphin geschlossen werden. Der

[1]) Pharmaz. Monatsh. **18**, 73 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **5**, 214 (1866). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 67 (1906). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **17**, 373 (1878).

Nachweis des Heroins gründet sich auf die Anwesenheit der beiden Acetylgruppen. Da diese aber sehr leicht verseifbar sind, muß man bei der Isolierung hohe Temperaturen, z. B. Kochen mit Wasser, vermeiden. Das Prinzip des Nachweises besteht darin, daß die Ester mit Hydroxylamin in Hydroxamsäuren übergeführt werden, die mit Ferrisalzen farbige Komplexe bilden.

Ausführung. Eine kleine Probe wird nacheinander mit je 1 Tropfen gesättigter alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung und gesättigter alkoholischer Kalilauge über einer Mikroflamme erwärmt, bis die Reaktion einsetzt, was an einem schwachen Aufbrausen zu erkennen ist. Hierauf wird mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und 1 Tropfen wäßriger Ferrichloridlösung zugesetzt. Je nach der Heroinmenge entsteht eine mehr oder minder intensive violette Färbung. Morphin und Codein geben die Reaktion nicht.

Schließlich muß noch auf einige mikrochemische Reaktionen hingewiesen werden, die von K. Nosaka[1]) in Form von Tüpfelreaktionen gebraucht werden. Die Reaktionen sind an sich bekannt, es wird nur die Empfindlichkeit der Proben gesteigert. Führt man z. B. die Benzidinprobe auf Blut auf Filtrierpapier als Tüpfelreaktion aus, so kann Blut im Harn noch mit einer Empfindlichkeit von 1:1000 und in Wasser mit 1:10000000 nachgewiesen werden. Tyrosin läßt sich so im Harn und Speichel mit α-Nitroso-β-Naphthol nach Eiweißfällung noch bei 1:1000000 und im Serum bei 1:200000 exakt nachweisen. Ebenso gelingt der Nachweis von Leucin als Kupferleucin.

Die von A. M. Genkin[2]) beschriebene Mikromethode der Glykogenbestimmung im Blut lehnt sich an die Vorschrift von S. Simonovits[3]) an. 1 *ccm* Blut wird mit 1 *ccm* 60%iger Kalilauge 45 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Abkühlen setzt man 0,5 *ccm* 10%ige Kaliumsulfatlösung und 5 *ccm* Alkohol zu, zentrifugiert nach 1 Stde. 30 Min. lang und dekantiert. Der Glykogenrückstand wird in 2 *ccm* heißem Wasser gelöst und nochmals unter Zusatz von 0,5 *ccm* Kaliumsulfatlösung und 5 *ccm* Alkohol gefällt, nach 1 Stde. zentrifugiert und das Glykogen in 3 *ccm* heißem Wasser gelöst. Man neutralisiert nun mit 1%iger Salzsäure, bis die braunen Alkalialbuminate ausflocken, filtriert über Watte, hydrolysiert dann mit Salzsäure und bestimmt den gebundenen Zucker nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[4]).

Die Blutzuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen wird als bekannt vorausgesetzt. Um höhere Zuckerkonzentrationen messen zu können, geben M. Wierzuchowski, F. Dzisiów, J. Sysa und Z. Borkowski[5]) eine Modifikation an, die im wesentlichen nur darin besteht, daß 0,01 bzw. 0,02 n-Lösungen von Kaliferricyanid verwendet werden.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Blutzuckers hat sich der Italiener A. Colutta[6]) patentieren lassen. Er setzt das Blut mit

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 78 (1937). — [2]) Biochim. (russ.) **3**, Nr. 1, 47 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3776 (1939). — [3]) Biochem. Ztschrft. **265**, 437 (1933). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [5]) Ztschrft. physiol. Chem. **253**, 231 (1938). — [6]) I. P. 354527 v. 19. 8. 1937.

Trinitrophenol und Natronlauge um und colorimetriert die entstandene dunkelgelbe bis rötlichgelbe Farbe. Diese Reaktion ist im Deutschen Reich seit vielen Jahren bekannt und wird als grobe Methode verwendet.

Der Fructosegehalt des Blutes läßt sich nach Freda Katharine Herbert[1]) mit Diphenylamin bestimmen. Das an sich bekannte Verfahren ist vereinfacht worden, indem 2 *ccm* Plasma mit denselben Mengen Wasser, 10%iger Zinksulfatlösung und 0,5 n-Natronlauge enteiweißt werden. Zu 2 *ccm* Filtrat gibt man 6 *ccm* Reagens, kocht 15 Min., kühlt schnell ab und colorimetriert. Als Vergleichslösung wird eine 20 *mg*-%ige Fructoselösung verwendet. Das Reagens besteht aus 6 Teilen einer 20%igen alkoholischen Diphenylaminlösung, 70 Teilen Alkohol und 50 Teilen konz. Salzsäure. K. Hinsberg.

Pflanzenchemie. Eine Arbeit über die Prüfung der Keimfähigkeit von Samen, die gleichzeitig ein interessanter Beitrag zum Problem der biologischen Reduktion ist, hat A. Gurewitsch[2]) veröffentlicht. Durch die Atmung von keimfähigen Samen wird Dinitrobenzol zu Dinitrophenylhydroxylamin reduziert, das mit Ammoniak eine Purpurfärbung gibt, die als Indikator benutzt werden kann. Technisches Dinitrobenzol I enthält genügend o- und p-Verbindungen, sodaß es gebraucht werden kann. Das Dinitrobenzol wird aus der wäßrigen Lösung während der Atmung aufgenommen und verteilt sich im Gewebe des Samenkorns, und zwar verschieden, je nach der Intensität der Oxydoreduktion. Die nachträgliche Behandlung der Samen mit Ammoniak gibt Aufschluß über die Keimfähigkeit durch die charakteristische Färbung. Die Samenhaut braucht nicht entfernt zu werden, die Analyse erfordert bei 40—45° 2—$2^1/_2$ Stdn.

Zur Bestimmung der ätherischen Öle in pflanzlichen Rohstoffen verfährt H. J. van Giffen[3]) folgendermaßen: Eine Substanzmenge, die 100—200 *mg* Öl enthält, wird mit 50 *ccm* Petroläther 45 Min. gekocht, dann wird abgekühlt und der Petroläther mit 35 *g* Kochsalz und 365 *ccm* Wasser versetzt; man destilliert unter Zusatz von Bimsstein ab, bis 300 *ccm* Wasser übergegangen sind. Man wäscht den Kühler mit Petroläther nach, löst im Destillat 110 *g* Kochsalz auf, schüttelt mit dem Petroläther durch und filtriert diesen über 2 *g* trockenem Natriumsulfat in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben, der 10 *g* flüssiges Paraffin enthält. Das Natriumsulfat wird nochmals mit Äther nachgewaschen, dann der Petroläther mit einem trockenen Luftstrom vertrieben und schließlich auf 60° erwärmt, bis Gewichtskonstanz von 5 *mg* erreicht ist. Um die flüchtigen Öle in Pflanzenpulvern zu untersuchen, geht man so vor, daß man zuerst 1 Stde. am Rückflußkühler mit Petroläther auskocht, noch 3mal mit je 25 *ccm* Petroläther aufkocht, dann den Petroläther der gesammelten Filtrate bei 50° bis auf 10 *ccm* konzentriert und diesen Rückstand in einem Literkolben mit 427 *ccm* Wasser, Bimsstein und 60 *g* Natriumchlorid so lange destilliert, bis der Inhalt heftig stößt. Der Kühler wird mit Petroläther nachgewaschen; zum Destillat

[1]) Biochem. Journ. **32**, 815 (1938). — [2]) Ber. Deutsch. Bot. Ges. **55**, 54 (1937). — [3]) Pharm. Weekbl. **74**, 812 u. 954 (1937).

gibt man 120 *g* Kochsalz, extrahiert mehrmals mit Äther, entfärbt den gefärbten Petroläther mit 1 *g* Norit, wäscht den Norit nochmals nach, trocknet den Petroläther über Natriumsulfat und trocknet zuletzt in einem Exsiccator über Paraffin.

Über eine praktische Methode zur schnellen Bestimmung von Pflanzenfarbstoffen berichtet W. A. Beck[1]). Wenn aus praktischen Gründen die Wellenlänge des Lichtes, bei der die Absorption gemessen wird, nicht auf eine Bande beschränkt sein kann, läßt sich die gesuchte Konzentration nicht nach einer einfachen Formel ausrechnen. Die relative Lichtabsorption kann relativ gemessen werden, wenn man ein Lichtfilter mit breiter Durchlässigkeit benutzt. Es wird die Benutzung eines Filters mit 4000—5000 Å vorgeschlagen, weil die drei Pflanzenfarbstoffe in diesem Bereich Absorptionsbanden besitzen. Das Filter ist ziemlich dunkel, und daher ist eine starke Lichtquelle notwendig (500 Watt-Lampe). Es werden zwei Küvetten verwendet, von denen eine mit Wasser gefüllt ist, während die andere die Lösung enthält. Das durchgehende Licht wird durch eine Photozelle gemessen. Man benutzt als Vergleich Lösungen von Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin, die 5 bzw. 0,5 *mg*-% an Farbstoff enthalten. Auf Grund der aufgenommenen Eichkurven sollen sich die zu untersuchenden Lösungen mit 2% Genauigkeit messen lassen.

Über Blumenfarbstoffe hat H. Körperth[2]) einen ausführlichen Bericht veröffentlicht. Die Arbeit gibt einen Überblick über Synthese, Konstitution und analytische Bestimmung von Chlorophyll und einigen Blumenfarbstoffen der einheimischen Flora. K. Hinsberg.

---

[1]) Science (N. S.) **85**, 368 (1937). — [2]) Österr. Chemikerztg. **40**, 432 (1937).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 121. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abderhalden, E. Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. 4. Aufl. 232 [L].

Abesgaus, I. M. Bestimmung des Gehaltes an festen Kohlenwasserstoffen in Petrolatum 68.

Abramowitsch, W. Nachweis von Erdölspuren in rektifiziertem Sprit 226.

Agibalowa, G. siehe Bunzelman, N.

Aho, V. siehe Tomula, E. S.

Alber, H. K. Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen 357.

d'Alessio, Rosa C. Unterscheidung von Tyrosin, Tyramin, Methoxytyramin und Hordenin 448.

Alicino, J. F. Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 129.

Alimarin, I. P. und Aresst-Jakubowitsch, R. E. Bildung von SnH_4 bei der Reduktion von salzsauren Zinnlösungen durch Metalle 137.

Allison, K. Colorimetrischer p_H-Apparat 281.

Alstodt, B. S. und Benedetti-Pichler, A. A. Mikrotrennung nichtflüchtiger Schwermetalle der Schwefelwasserstoffgruppe 211.

Alten, F., Rauterberg, E. und Knippenberg, E. Bestimmung von Stickstoff in nitrathaltigen Pflanzen 158.

Amelung, W. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].

Amigo, A. Bestimmung des Fließvermögens von Kunststoff-Preßmischungen 62.

Anderson, J. S. siehe Emeléus, H. J.

Andes, J. E. und Myers, V. C. Bestimmung von Guanidin 456.

Andreasen, A. H. M. Bestimmung von Betonzuschlagstoffen 295.

Apitzsch, J. siehe Kanitz, H. R.

Aresst-Jakubowitsch, R. E. siehe Alimarin, I. P.

Asija, A. Bestimmung der Gelierfähigkeit von Fruchtpüree 273.

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. 11. Bericht (für 1939—1940) 356.

Auerbach, F. Über Borsäure und arsenige Säure 177.

Auerforschungsstiftung. Mikroanalytische Schnellbestimmung des Thoriums 137. — Das Glühlicht. Thorium und Thoriumverbindungen (Preisausschreiben) 160.

Bacmeister, A. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].

Bakelite-Gesellschaft. Olsen-Bakelite-Fließprüfer 62.

Baker, J. W. und Rothstein, E. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 353 [L].

Ball, T. siehe Degering, E.

Bamann, E. und Salzer, W. Einfluß der Citronensäure auf die colorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat 156.

Bambach, K. Bestimmung von Spuren Blei und Thallium in pharmazeutischen Chemikalien 296.

Bame, Eloise siehe Wikoff, Helen L.

Bames, E., Bleyer, B. und Großfeld, J. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].

Bandel, G. Analyse härtbarer Preßmassen 60. — Analyse organischer Kunst- und Lackrohstoffe 64.

Barac, G. siehe Brull, L.

Barnet, W. I. siehe Kobe, K. A.

Baroni, G. Analyse der mit Lanital gemischten Garne und Gewebe 282.

Barritt, J. Bestimmung des Säuregehaltes in Wolle 286. — Bestimmung von Schwefel in Wolle 287.

Barta, L. und Marschek, Z. Änderung des Chlorophyllgehaltes von Tabaken bei der Fermentierung 373.

Barth v. Wehrenalp, E. Der Niedergang der französischen Naturwissenschaften. Das Beispiel der Chemie 128 [L].

Batalowa siehe Warenzow.

Batsch, H. und Meissner, A. Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen 63.

Baumann, C. A., Semb, J., Holmes, C. E. und Halpin, J. G. Bestimmung von Vitamin A im Hühnerei 265.

Baumberger, J. P. siehe Winzler, R. J.

Baumheier, R. Chemische Fabrik K.-G. Bestimmung der Wasserdichtheit imprägnierter Textilien 289.

Baxter, G. P. und Harrington, C. D. Atomgewicht von Kalium 356. — Atomgewicht von Caesium 356.

Baxter, G. P. und Kelley, W. M. Atomgewicht von Jod 356.

Baxter, G. P. und Lundstedt, O. W. Atomgewicht von Jod 356.

Baxter, G. P. und Titus, A. C. Atomgewicht von Jod 356.

Beattie, Florence. Bestimmung von Harnstoff 455.

Beck, W. A. Schnellbestimmung von Pflanzenfarbstoffen 464.

Becker, E. A. Meßmethodik auf dem Gebiet der Weißpigmente 279.

Beger, C. siehe Morgen, A.

Behrmann, A. S. siehe Gustafson, H.

Beier, H. Bestimmung der l-Ascorbinsäure 17. — Untersuchung von Fleischbrüherzeugnissen 270.

Belenki, L. I., Ssokolow, I. I. und Kasanskaja, M. Je. Elektrometrische Analyse von Schwefelfarbstoffbädern 279.

Bell, R. P. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 353 [L].

Benade, W. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].

de Benedetti, R. Bestimmung des Baumwollgehaltes von Asbestgarnen 288.

Benedetti-Pichler, A. A. siehe Alstodt, B. S.

Benedetti-Pichler, A. A., Cefola, M. und Waldman, B. Titration von Carbonaten 359.

Bijvoet, J. M., Kolkmeijer, N. H. und Mac Gillavry, C. H. Röntgenanalyse von Krystallen 354 [L].

Biltz, H. und Biltz, W. Ausführung quantitativer Analysen. 3. Aufl. 218 [L].

Biltz, W. siehe Biltz, H.

Binet, L. und Weller, G. Bestimmung des Glutathions 453.

Bing, J. Nachweis einer relativen Vermehrung des Globulins 446.

Bingham, E. C. Konsistenzmessungen 430.

Binnington, D. S. und Geddes, W. F. Schnellbestimmung von Weizen- und Mehlpigmenten 54.

Bisanz, R. und Kroupa, Edith. Bestimmung von Kieselsäure und Fluor in Mineralwasser 139.

Bleyer, B. siehe Barnes, E.

Bleyer, B. und Souci, S. W. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].

Blum, I. Bestimmung von in rohen Erdölen enthaltenem Paraffin 68.

Boam, J. J. siehe Cahn, R. S.

Bobeth, E. Anforderungen an Gewebe für Kraftfahrzeugreifen 288.

Böhm, F. und Grüner, G. Harnindikanbestimmung 457.

Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie. 8. Band: Wasser und Luft. 3. Teil: Untersuchung und Beurteilung des Wassers 225 [L].

Bolotow, M. P. Elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen Bleidioxyd 432.

Bondi, A. Beiträge zur Viscosimetrie 145.

Bonis, A. Nachweis und Bestimmung von Saccharose in Milch 52.

Booth, L. M. Kennzeichnung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 363.
Borkowski, Z. siehe Wierzuchowski, M.
Born, F. Reinigung von Edelgasen 413.
Boswell, M. C. Titration der Chinone mit Zinn^{II}-chlorid 258.
Botezatu, M. siehe Claudatus, I.
Botset, H. G. Bestimmung des Wassergehaltes von Ölsanden 67.
Boudet, J. siehe Nicolardot, P.
Bradford, E. D. siehe Vandegrift, J. N.
Bramley, A. siehe Trotman, S. R.
v. Brand, Th. Bestimmung von Stickstoff im Meerwasser 268.
Brandt, M. siehe Wikoff, Helen L.
Brandt, R. Bestimmung von Stickstoff neben Edelgasen 412.
Branham, J. R. Absorption von Sauerstoff in der Gasanalyse mit Chrom^{II}-chlorid- oder Chrom^{II}-sulfatlösungen 423.
Bredereck, H. und Müller, Eugen. Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Band I. Müller, Eugen. Neuere Anschauungen der organischen Chemie 370 [L].
Brenner, A. Messung der Dicke von Nickelschichten 292.
Breutel, E. siehe Hinsberg, K.
Briggs, C. H. Aschebestimmung in Getreide 53.
Brintzinger, H. und Rost, B. Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen alkalische Flüssigkeiten 134.
Brockmann, H. und Chen, Y. H. Bestimmung von Vitamin D 266.
Bruck, E. S. siehe Brujewitsch, S. W.
Brujewitsch, S. W. und Bruck, E. S. Bestimmung der Nitrate in Süßwässern 268.
Brull, L. und Barac, G. Bestimmung von Calcium in organischer Substanz 380.
Brundage, J. T. und Gruber, Ch. M. Bestimmung von Barbitursäurepräparaten im Harn 459.
Bubeck, H. Bestimmung der Holzgummizahl 71.
Büttner, K. siehe Pfleiderer, H.
Bunzelman, N., Iljina, A., Schwedowa, W. und Agibalowa, G. Bestimmung von 2,5,7-Naphthylamindisulfosäure (Amino-J-Säure) und 2,6,8-Naphthylamindisulfosäure (Amino-G-Säure) 280.
Mc Burney, J. W. und Parsons, D. E. Bestimmung der Ausblühneigung von Ziegeln 295.
Burstin, H. und Katz, E. Vereinfachte Analyse der Schmiermittel 65.
Butler, J. A. V. Schweres Wasser als Reagens zur Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten 429.
Buxton, L. O. Schnelle spektrophotometrische Bestimmung des Carotin-Kryptoxanthingehaltes von Mais 53.
Buxton, L. O. und Dombrow, B. A. Bestimmung der Carotinoide in Futtermitteln 150.

Cahn, R. S. und Boam, J. J. Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln 230.
Cahn, R. S., Phipers, R. F. und Boam, J. J. Bestimmung von Rotenon in Derrisextrakt 230.
Mac Calman, D. Untersuchung über Siebanalysen 429.
Campbell, W. R. und Hanna, Marion I. Eiweißfällung durch Sulfite 447. — Fraktionierte Albumin-Globulin-Fibrinogenfällung 447.
Camus, A. siehe Chollet, A.
Carlson, W. A. Einfache Hilfsmittel des Glasblasens 428.
Caron, H. und Raquet, D. Colorimetrische Nitratbestimmung in Trinkwasser 268.
Casimir, E. und Dimitriu, N. Bestimmung der Brom- und Jodzahl von Mineralölen 69.
Castagnou, R. Fettbestimmung in Mehl und Brot 55. — Siehe auch Dangoumau, A.
Castiglioni, A. Über Piperazinbestimmung III. 347.
Cattelain, E. und Chabrier, P. Bestimmung von Phosphat-Ionen im Harn 458.
Cefola, M. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Celsi, S. A. siehe Guzmán, J.
Cerbaro, E. Bestimmung des Lanitals in Fasermischungen 282.
Chabrier, P. siehe Cattelain, E.

Chaineux, G. und Simonart, P. Milchfettbestimmung nach Gerber 51.
Chatterjee, R. Innere Komplexverbindungen von QuecksilberII, KupferII und NickelII mit Oxalsäurediamiddioxim 38.
Chen, Y. H. siehe Brockmann, H.
Cherasskowa, J. und Krjukowa, A. Bestimmung der Viscosität von Gummileimen und Kautschuklösungen 433.
Chesnutt, N. P. siehe Lilly, R. M.
Chollet, A. und Camus, A. Gehalt an löslichen und unlöslichen Fettsäuren im Milchfett der Ziegenmilch 50.
Chopin, M. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Pflanzenmaterial 158.
Ciochina, J. Ein neues Densimeter 350.
Clark, E. P. siehe Hillig, F.
Claudatus, I. und Botezatu, M. Bestimmung von Harnstoff 455.
Clayton, E. Nachweis von Metallen in Fasermaterial, Farbstoffen und organischen Pigmenten 288.
Clifford, S. G. siehe Macara, T.
Clippinger, D. R. und Foulk, C. W. Titrationen mit Hilfe elektrometrischer Indikatoren 364.
Code, C. F. Bestimmung von Histamin 454.
Colutta, A. Schnellbestimmung des Blutzuckers 462.
Cox, A. B. siehe Goode, E. A.
Croney, R. G. W. siehe Fairbrother, J. A. V.
Crowell, A. M. siehe Smith, Sol.
Crupi, V. siehe Romeo, A.
Cruse, K. siehe Ulich, H. Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 211 [L].
Crusius, F. E. Bestimmung der Brenztraubensäure in biologischen Stoffen 234.
Csokán, P. Die Bestimmung von Nickelsalzen mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss 29.
Curli, G. Beeinflussung der analytischen Kennzahlen der Butter bei Alterung 57.
Cuthbertson, G. R. siehe Gibbons, W. A.
Cutting, W. C. siehe Marshall jun., E. K.
Daletzki, G. F. siehe Gerschenowitsch, M. S.
Dangoumau, A. und Castagnou, R. Bestimmung des Wassergehaltes von Mehlen 55.
Daniels, F. siehe Petering, H. G.
Danielson, I. S. Bestimmung der Aminosäuren 447.
Dauphinee, J. A. siehe Hunter, A.
Davidson, G. F. Analyse von Gemischen aus Baumwolle und Kunstseide 283.
Davis, C. F. Bestimmung der diastatischen Kraft im Mehl 54.
Day, Th. G., Delano, Ph. H. und Schrenk, W. T. Elektrolytische Bestimmung von Blei 432.
Degering, E. und Ball, T. Mikrobestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff 264.
Dekker, P. Bestimmung der Serumanteile in Kautschuk 434.
Delano, Ph. H. siehe Day, Th. G.
Delitsch, H. Analyse von Fettsäuregemischen 337.
Demeter, K. J. Mikrobiologischer Fettspalternachweis 51.
Denigès, G. Empfindliche Mikroreaktionen des metallischen Wismuts und Antimons 212. — Mikroskopische Identifizierung einiger Anionen mittels ammoniakalischer Silberlösungen 42.
Déribéré, M. p_H-Messungen in der Färberei 281.
Desch, C. H. siehe Hantzsch, A.
Deshusses, J. Kennzeichnung der organischen Basen in Haarfärbemitteln 77.
Desnuelle, P. Stufenphotometrische Bestimmung von Alanin, Serin und Asparaginsäure 449. — Siehe auch Fromageot, C.
Deutsch, Joyce V. siehe Eggerth, A. H.
Dick, W. siehe Fresenius, R.
Dickens, P. Wiedergewinnung einiger wichtiger Laboratoriumsreagenzien 45.
Dietzel, R., Paul, W. und Tunmann, P. Analyse organischer Arzneimittel 231 [L].
Dimitriu, N. siehe Casimir, E.
Dines, F. T. siehe Swanson, C. O.
Dirscherl, W. siehe Thron, H.
Dische, Z. und Robbins, S. S. Bestimmung von Brenztraubensäure 239.

Divine, R. E. siehe Hitchcock, L. B.
Dóczy, G. Therapeutische Anwendung von Wismutpräparaten 381.
Dodonowa, Je. W. und Iwanow, N. N. Schnellbestimmung von Eiweiß in Weizen- und Roggenmehl 54.
Doehring, H. Analyse von Kunststoffen 60.
Dombrow, B. A. siehe Buxton, L. O.
Dorfman, W. Schnellbestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz 227. — Schnellbestimmung der Diastasewirksamkeit in der Maische 227.
Dorta, G. Nachweis von aus Oliventrestern extrahiertem Öl in ausgepreßtem Jungfernöl 58.
Drögsler, O. Bestimmung der Wasseraufnahme von Mauerziegeln 294.
Dubský, J. V., Langer, A. und Strnad, M. Reaktionen des Biguanids, des Äthylen- und o-Phenylenbiguanids 38.
Dudley, H. C. Bromgehalt von Früchten und Gemüsen als Folge der Begasung mit Methylbromid 139.
Duquénois, P. Colorimetrische Halbmikrobestimmung giftiger Alkaloide 232.
Durst, R. Bestimmung der Seifen in raffiniertem Öl 76. — Siehe auch Stillmann.
Dzisiów, F. siehe Wierzuchowski, M.

Eberg, N. N. Bestimmung von Kupfer durch innere Elektrolyse 431.
Eccher Dall'Eco, Dino. Bestimmung des Maismehles in Weizenmehl 55.
Eckert, E. und Wulff, P. Die Bestimmung des Wassergehaltes 128 [L].
Edwards, H. T. siehe Johnson, R. E.
Eggerth, A. H., Littwin, R. J. und Deutsch, Joyce V. Bestimmung von Histamin 454.
Eichinger, W. siehe Rapoport, S.
Elsworth, F. F. und Phillips, H. Prüfung von Wollwaren auf Schwefeldioxyd und Sulfit 287.
Emeléus, H. J. und Anderson, J. S. Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie 210 [L].
Emerson jun., K. siehe Marshall jun., E. K.
Eminow, J. A., Plachuta, N. I. und Lanzewitzkaja, L. L. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Erdöl 69.
Enders, C. und Spiegl, A. Photoelektrische Sedimentationsmessungen 426.
Erdheim, E. Bewertung von Bleicherden in der Mineralölindustrie 143.
Erk, S., Keller, A. und Poltz, H. Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen 63.
Esch, W. Analyse härtbarer Preßmassen 60.
Esch, W. und Nitsche, R. Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Harz in Kunststoffen 60.
Escribano, A. siehe Moles, E.
Eucker, H. Harnindikanbestimmung 457.
v. Euler, H. und Schmidt, G. Bestimmung von Purinstickstoff 457.
Evans, B. S. Farbreaktion auf Blei und ihre Anwendung zur Titration von Phosphat-, Arsenat-, Vanadat-, Molybdat-, Wolframat- und Citrat-Ionen 361.
Evers, A. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Evers, A. und Seifert, K. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].

Fairbrother, J. A. V. und Croney, R. G. W. Bestimmung der Dichte von Druckfarben 278.
Fairchild, J. G. Quantitative Trennung der Phosphate von Kobalt und Mangan 128.
Farrow, F. D. siehe Richardson, W. A.
Featherstone, J. Schnellbestimmung von Wasser in pflanzlichen Produkten 152.
Fedorowa, W. S. Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln 272.
Feigl, F. Neue Tüpfelreaktionen 131.
v. Fellenberg, Th. Melezitosehaltige Rottannenhonige der Ernte 1938 269.

Fife, J. G. Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Gegenwart von Kupfer und Zink durch innere Elektrolyse 431.
Filippo, H. Bestimmung von Stickstoff neben Edelgasen 412.
Finck, E. Peroxydasenachweis der Milch 51.
Finn, A. N. siehe Glaze, F. W.
Fischbach, Ilse siehe Hahn, A.
Fischinger, O. Bestimmung sehr kleiner Mengen CO im Blut 436.
Fleiger, A. G. Gebrauch der Palladiumröhre in der Gasanalyse 424.
Flieg, O. Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Gärfutter 339.
Floderer, I. Alkalimetrische Bestimmung der Chinaalkaloide 21. — Siehe auch Schulek, E.
Florkin, M. Bestimmung der Aminosäuren 447.
Florkin, M. und Gomez, J. Fraktionierte Eiweißbestimmung 446.
Fogelsson, Je. I. und Kalmykowa, N. W. Bestimmung des Cadmiumgehaltes in Zink und Zinklegierungen durch innere Elektrolyse 430.
Folgner, R. und Schneider, G. Färberische Wollschädigungsnachweise 284.
Fonrobert, E. und Münchmeyer, A. Bestimmung von Phthalsäure in Lacken 379.
Fontell, N. Differentialcalorimeter 427.
Forrer, M. Bestimmung des Fließvermögens von Kunststoff-Preßmischungen 62.
Foss, C. E. Anwendung des Registrierphotometers in der Druckfarbenindustrie 278.
Foulk, C. W. siehe Clippinger, D. R.
Franchimont, A. P. N. und Kramer, E. Über Piperazinoxalat 347.
Frank, H. und Gerstel, G. Bestimmung der Kieselsäure im Blut 384.
Frankenburger, W. Bestimmung von Stickstoff neben Edelgasen 412.
Fraps, G. S. und Kemmerer, A. R. Bestimmung von Carotin 54.
Frary, F. C. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Legierungen 432.
Frederick, R. C. Spektroskopische Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 439.
Frehden, O. und Huang, Chen-Hua. Nachweis von Morphin und Heroin im Harn 461.
Fresenius, Ph. Photometrische Bestimmung der salpetrigen Säure 297.
Fresenius, R., Dick, W. und Hartmann, W. M. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].
Friedemann, Theodore E. und Klaas, Rosalind. Bestimmung von Alkohol im Blut 445.
Friedrich, C. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Fromageot, C. und Desnuelle, P. Bestimmung der Brenztraubensäure 239.
Fromageot, C. und Heitz, P. Bestimmung von Alanin, Serin und Asparaginsäure 448.
Froman, J. Bestimmung von Methämoglobin neben Oxyhämoglobin 440.
Fuchs, L. Bestimmung des Mischschmelzpunktes 427.
Fuchs, P. Systematische indirekte Analyse II. Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse 305, 306, 317.
Fujita, A. und Sakamoto, T. Photoelektrische Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Lösungen 426.
Furter, M. Bestimmung der Dichte und Molekularrefraktion von Flüssigkeiten oder Schmelzen 358.

Gaál, L. siehe Ionescu, Mircea V.
Gabritschidse, N. M. Prüfung der Qualität des getrockneten Weizens 55.
Gad, G. Colorimetrische Aluminiumbestimmung 267. — Nachweis von Nitraten in Wasser bei Gegenwart von Kohlenhydraten und Chloriden 267.
Gärtner, K. Beurteilung der verschiedenen Tabaksorten 375.
Gardner, H. siehe Murty, N. M.
Gates, O. und Silverman, L. Anwendung der Zinn-Phosphor-Fällung in der Bronzeanalyse 136.

Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers. 27. Aufl. 371 [L].

Gay, J. R. Elektrometrische Bestimmung von Äquivalenzpunkten 420.

Geddes, W. F. siehe Binnington, D. S.

Gee, G. N. siehe Trotman, S. R.

Geniesse, J. C. Messung der Viscosität von Erdölprodukten und Schmiermitteln 147.

Genkin, A. M. Mikrobestimmung von Glykogen im Blut 462.

Gerber, N., G.m.b.H. siehe Riedel, W. und Roeder, G. Leitfaden der Untersuchungstechnik im milchwirtschaftlichen Laboratorium 372 [L].

Gerke, F. K. und Ljubomirskaja, N. W. Elektrolytische Bestimmung von Phosphor, Aluminium und Beryllium in Bronzen 432.

Gerke, R. H. siehe Gibbons, W. A.

Gerschenowitsch, M. S., Daletzki, G. F. und Kotelkow, N. S. Selektive Analyse von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan 292.

Gershenfeld, L. Nachweis von okkultem Blut mit o-Tolidin 445.

Gerstel, G. siehe Frank, H.

Gibbons, W. A., Gerke, R. H. und Cuthbertson, G. R. Schnellbestimmung des Vulkanisationsgrades (T 50-Versuch) 433.

Gibson, K. S. und Keegan, H. J. Fehlerquellen bei der Ausführung spektrophotometrischer Messungen 426.

van Giffen, H. J. Bestimmung der ätherischen Öle in pflanzlichen Rohstoffen 463.

Gilbert, L. F. siehe Levi, M.

MacGillavry, C. H. siehe Bijvoet, J. M.

Gillespie, L. J. und Walters, E. H. Untersuchung der Duclaux-Destillation 323.

Ginzburg, A. siehe Tananajew, N. A.

McGlashen, W. A. Bestimmung thermischer Daten gasförmiger Brennstoffe 427.

Glassmann, B. Reaktion von Fruchtzucker mit Resorcin und Salzsäure 120.

Glaze, F. W. und Finn, A. N. Bestimmung von Bor in Gläsern 163.

Glock, G. E. siehe Murray, M. M.

Goldfarb, R. Bestimmung des Stärkegehaltes von Grünmalz 227.

Gomez, J. siehe Florkin, M.

Goode, E. A. und Cox, A. B. Nachweis des Säure- oder Basengehaltes von Geweben 287.

Gotô, H. Quantitative Ausfällung einiger Oxinate in Abhängigkeit vom p_H-Wert 128. — Bedingungen der Fällung gewisser Schwermetalle mit Anthranilsäure 129.

Gottdenker, Fr. siehe Rappaport, Fr.

Gottlieb, A. L. Farbreaktion auf Jodat-Ion 130.

Graf, A. Verfahren zum Aufsuchen von Erdöllagern 67.

Graf, P. A. Viscositätstemperaturtafel für flüssige Erdölprodukte 147.

Grassberger, R. Gleichgewichtsverhältnisse von CO und CO_2 im Blut 435.

Grattan, J. siehe Thannhauser, S.

McGray, J. und Nicollet, A. Potentiometrischer p_H-Apparat 281.

Greenwald, I. Bestimmung von Guanidin 456.

Griebel, C. Reaktion auf organische Basen 80.

Griffel, M. siehe Kuck, J.

Griffith, F. S. siehe Kolthoff, I. M.

Griffon, H. und Thuret, J. Bestimmung von Arsenspuren durch elektrolytische Reduktion zu Arsenwasserstoff 46.

Grigorjeff, P. Bestimmung der Borsäure in Gläsern 162.

Grinenko, B. Elektrometrische Bestimmung von Feuchtigkeit in Gasen 420.

Grosheim-Krysko, K. W. Photometrische Wismutbestimmung. Bestimmung des Wismutgehaltes in Bleilegierungen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers 399.

Großfeld, J. siehe Bleyer, B.; König, J.

Gruber, Ch. M. siehe Brundage, J. T.

Grün, R. Bestimmung feinster Bestandteile in Betonzuschlagstoffen 295.

Grüner, G. siehe Böhm, F.
Grunin, I. I. Bestimmung des Zersetzungsgrades von Torf 229.
Gstirner, F. Bestimmung der l-Ascorbinsäure 17.
Guest, H. P. Abweichungen des durch die Druckmessermethode bestimmten Gasvolumens 294.
Gugath, E. Bestimmung der l-Ascorbinsäure 17.
Gurewitsch, A. Prüfung der Keimfähigkeit von Samen 463.
Gustafson, H. und Behrmann, A. S. Bestimmung der in einem Wasser gelösten festen Bestandteile 419.
Gutschmidt, J. Bestimmung von Alkohol im Blut 444, 445.
Guyader, G. Eiweißfällungsreaktion 447.
Guzmán, J. und Celsi, S. A. Langsame und schnelle Selbstelektrolyse 430.

Häusler, H. Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren 441.
Hahn, A. und Niemer, H. Isolierung der Brenztraubensäure aus Muskeln 235.
Hahn, A., Niemer, H. und Fischbach, Ilse. Bestimmung von Brenztraubensäure in biologischen Substanzen 236.
Hahn, A. J. und Tracy, P. H. Phosphatasetest zum Nachweis einer genügenden Pasteurisierung der Milch 52.
Hahn, Fr. L. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 86.
Hallén-Paulsen, L. Bestimmung von Alkohol im Blut 445.
Halpin, J. G. siehe Baumann, C. A.
Hanke, M. T. siehe Koessler, K. K.
Hanna, Marion I. siehe Campbell, W. R.
Hantzsch, A. und Desch, C. H. Reaktion der Salicylsäure mit Ferrichlorid 201.
Harkort, H. Bestimmung der abschlämmbaren Bestandteile in Betonzuschlagstoffen 295.
Harrington, C. D. siehe Baxter, G. P.
Hartmann, H. siehe Ruff, O.
Hartmann, W. M. siehe Fresenius, R.
Hartner, F. und Schleiß, E. Bestimmung von Glutathion 454.
Hastings, A. B. siehe McLean, F. C.
Hatscher, W. H. und Horwood, J. F. Jodometrische Bestimmung von Aceton 108.
Hausen, J. Kunststoffprüfung 60.
Hayes, F. R. Pipette zur Bestimmung von Atmungsgasen 441.
Hayes, W. D. Bestimmung von Fluorid in Wasser 267.
Hecht, G. Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren 441. — Bestimmung von Uliron im Harn 460.
Hefti, J. Elektrolytische Bestimmung von Arsen 46.
Hegsted, D. M., Porter, J. W. und Peterson, W. H. Carotinbestimmung in Silage 151.
Heiduschka, A. und Wünsche, H. Ersatz von Citronensäure durch Milchsäure in der Thomasmehlanalyse 230.
Heiman, S. siehe McNabb, W. M.
Heitz, P. siehe Fromageot, C.
Heller, K. Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 88.
Henning, H. J. Textilprüfung 281.
Henriques, H. J. siehe McKittrick, D. S.
Henseleit, K. siehe Krebs, H. A.
Herbert, Freda Katharine. Fructosegehalt des Blutes 463.
den Herder, P. C. siehe Kruisheer, C. I.
Hernler, F. und Pfeningberger, R. Elektroanalyse des Silbers 420.
Herrmann, R., Lederle, P. und v. Metzen, O. Vergleichende photometrische Bestimmung der Phosphorsäure in den Keimpflanzenaschen nach Neubauer 410.
Herrmann, R. und Sindlinger, Fr. Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Keimpflanzenverfahren 403.
Herz, A. siehe Weinland, R. F.
Hess, W. C. siehe Sullivan, M. X.
Heuer, W. siehe Staudinger, H.
Heyman, E. und Kerley, Lucy F. Mikronachweis von Kupfer mit Ölsäure 217.
Heyne, G., Hille, E. und Schaefer, F. Bestimmung restlicher Stickstoffmengen in Edelgasen 411.

Higginbotham, R. S. siehe Richardson, W. A.
Higginbotham, R. S. und Richardson, W. A. U-Röhren-Viscosimeter 73.
Hilditch, T. P. und Longenecker, H. E. Charakterisierung der Butterfettsäuren 57.
Hille, E. siehe Heyne, G.
Hillig, F. und Clark, E. P. Beurteilung der Verdorbenheit von Fischkonserven 269.
Hine, C. H. siehe Schuette, H. A.
Hinsberg, K. Bestimmung von Alkohol im Blut 445.
Hinsberg, K. und Breutel, E. Bestimmung von Alkohol im Blut 445.
Hintersatz, R. Nachweis von Fischfleisch in Wurstwaren 269.
Hirschbold-Wittner, F. siehe Hönigschmid, O.
Hirschlaff-Lindgren, Birgit. Bestimmung von Citronensäure im Blut 300.
Hitchcock, L. B. und Divine, R. E. Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Waschmitteln 75.
Hönigschmid, O. Atomgewichtsbestimmungen 357.
Hönigschmid, O. und Hirschbold-Wittner, F. Atomgewicht, von Phosphor 356; von Holmium 356.
Hoffman, W. S. und Osgood, Bess. Bestimmung von Natrium in organischer Substanz 380.
Hoffmann, Ch. siehe Tchitchibabine, A.
Hollings, H. Bestimmung von Stickoxyd in Kohlengasen 292.
Holmes, C. E. siehe Baumann, C. A.
Holthöfer, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].
Hoover, S. R. Halbquantitative Bestimmung von Mineralöl in den Schalen von behandelten Eiern 59.
Horwood, J. F. siehe Hatscher, W. H.
Hovorka, V. und Sykora, V. β-Isatoxim als Fällungsreagens für gewisse Metalle 40.
Howlett, F. und Urquhart, A. R. Analyse von Gemischen von Baumwolle und Kunstseide 283.
Huang, Chen-Hua siehe Frehden, O.
Hubbard, Pluvinage, Ch. und Zizine, P. H. Untersuchung von Rum 226.
Hubbard, D. M. Bestimmung von Blei mit Dithizon in biologischem Material 296.
Hüfner, G. Berechnung des CO-Gehaltes im Blut 436.
Hume, E. M. Bestimmung von Vitamin A 265.
Hunter, A. und Dauphinee, J. A. Bestimmung von Harnstoff 450.
Hunter, A. und Pettigrew, J. B. Enzymatische Bestimmung von Arginin 450.
Hynes, W. A. siehe Yanowski, L. K.
Hynes, W. A. und Yanowski, L. K. Mikroskopischer Nachweis einiger Anionen mit NitropentamminkobaltIII-chlorid oder Xanthokobaltchlorid 43.

Idaschkin, S. I. Bestimmung der Wasser- und Gasdurchlässigkeit von Baumaterialien 295.
McIlhiney, P. C. Herstellung von Thiosulfatlösungen 360.
Iljina, A. siehe Bunzelman, N.
Inst, A. siehe Parker, R. C.
Ionescu, Mircea V. und Gaál, L. Bestimmung der Glucose in Maischen 228.
Ismailow, N. A. und Schreiber, M. S. Harmin-chlorhydrat als Fluorescenz-Indikator 362.
Iwanow, N. N. siehe Dodonowa, Je. W.
Iyengar, A. V. Nachweis von Mangan in Pflanzen 157.

Jansen, B. C. P. Bestimmung von Harnstoff 450.
Jaworski, A. N. siehe Ssergejew, A. P.
Jörgensen, O. B. siehe Schleede, A.
Johnson, R. E. und Edwards, H. T. Isolierung von Brenztraubensäure aus Blut 235.
Jones, D. B. und Moeller, O. Bestimmung von Alanin, Serin und Asparaginsäure 448.
Jones, H. A. Bestimmung von Rotenon 230.
Jordan, H. F. Bestimmung der KOH-Zahl und ihre Anwendung auf Zinkoxyd enthaltende Kautschukmilch-Mischungen 434.

Jordan, W. Fehlerquellen bei der Verwendung eingestellter Thiosulfatlösungen, die Borax als Konservierungsmittel enthalten 360.

Juckenack, A. siehe Bömer, A.

Jürgens, R. und Spehr, G. Bestimmung von Oxalsäure im Serum 240.

Kadmer, E. H. Bewertungsgrundlagen der Schmiermittel 65.

Kadrinov, B. Wirkung von Anilin und seinen Homologen auf Jute 74.

Kahane, E. und Levy, Jeanne. Bestimmung von Acetylcholin 454.

Kalmykowa, N. W. siehe Fogelsson, Je. I.

Kampe, R. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].

Kampe, R. und Knetsch, G. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].

Kanitz, H. R. Bestimmung von Alkohol im Blut 444.

Kanitz, H. R. und Apitzsch, J. Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren 441.

Kanter, D. Z. Beurteilung der Anfärbbarkeit von Viscoseseide 287.

Kappelmeier, C. P. A. Beiträge zur Öllackanalyse 377. — Bestimmung des Phthalsäuregehaltes in Lackkörpern und Kunststoffen 379.

Karaoglanov, Z. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil: Reaktionen von organischen Verbindungen 92, 190.

Karbe, K. siehe Emeléus, H. J. und Anderson, J. S. Ergebnisse der modernen anorganischen Chemie 210 [L].

Kasanskaja, M. Je. siehe Belenki, L. I.

Kasarnowsky, J. Potentiometrischer p_H-Apparat 281.

Kato, T. Haltbarmachung von Permanganatlösungen 360.

Katz, E. siehe Burstin, H.

Kayser, Marie-Elise. Nachweis von Kuhmilch in Frauenmilch 52. — Nachweis von Leberbestandteilen in Frauenmilch 52.

Keegan, H. J. siehe Gibson, K. S.

Keller, A. siehe Erk, S.

Kelley, W. M. siehe Baxter, G. P.

Kelm, E. F. und Wilkinson, J. A. Nachweis von Kalium als Tripelnitrit 218.

Kemmerer, A. R. siehe Fraps, G. S.

Kenworthy, L. Prüfung von Zinkschutzschichten 291.

Kerley, Lucy F. siehe Heyman, E.

Kienle, A. Verfahren zur Ermittlung des Weideertrages 152.

Kiermeier, Fr. Haltbarkeitsvoraussage von Butter 57.

Kiermeier, Fr. und Maier, Fr. X. Haltbarkeit der Butter 58.

Kilpatrick, M. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 353 [L].

Kirby, A. H. M. und Neuberger, A. Untersuchung einiger Glyoxaline auf ihre Dissoziationskonstanten und ihre Eignung als Puffersubstanzen 363.

Kisch, B. Bestimmung von Harnstoff 455.

McKittrick, D. S., Henriques, H. J. und Wolff, H. I. Bestimmung und Analyse von Petroleumwachs 68.

Klaas, Rosalind siehe Friedemann, Theodore E.

Klauditz, W. Schnellmethoden zur Zellstoffuntersuchung 71. — Siehe auch Schütz, F.

Klein, G. und Werner, O. Bestimmung der Oxalsäure im Blutserum 239.

Klimowski, D. und Staschko, S. Bestimmung der diastatischen Kraft von Grünmalz 227.

Klissiunis, N. Chemische und bakteriologische Untersuchung pasteurisierter Milch 53.

Klotz, J. R. M. und Littmann, E. R. Analyse von Naphthensäuren 224.

Kloz, G. Reagenspapier zur schnellen Bestimmung des p_H-Wertes 46.

Knetsch, G. siehe Kampe, R.

Knippenberg, E. siehe Alten, F.; Rauterberg, E.

Kobe, K. A. und Barnet, W. I. Platiniertes Silicagel als Katalysator zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch Verbrennung 425.

Kobel, Maria siehe Neuberg, C.

Koch, W. Bestimmung von Aluminium in Stahl 393.

Kocsis, E. A. Tüpfelreaktionen auf Eisen- und Uranyl-Ionen 130.
Kögel, R. siehe Norton, A. K.
Koelsch, H. Richtigstellung einer Berechnungsformel in dem Buch von Robert Bunsen „Gasometrische Methoden" 84.
König, J. und Großfeld, J. Bestimmung von Aminosäurestickstoff 270.
Körperth, H. Blumenfarbstoffe 464.
Koessler, K. K. und Hanke, M. T. Bestimmung von Histamin 454.
Kofler, L. Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Nr. 36 der Beihefte des Vereins Deutscher Chemiker 223 [L].
Kohn-Abrest, E. Spektroskopische Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 440.
Kolkmeijer, N. H. siehe Bijvoet, J. M.
Kolleck, L. Lösungsmittel für Kunststoffe 61.
Kolthoff, I. M. und Griffith, F. S. Nachfällung des EisenII-sulfids durch Kupfersulfid 212.
Koltypin, W. A. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Legierungen 432.
Komarek, K. Dimethylglyoxim als Redox-Indikator 360.
Korobow, N. siehe Raichinstein, Z.
Kotelkow, N. S. siehe Gerschenowitsch, M. S.
Kovács, J. siehe Schulek, E.
Krahl, M. Bestimmung des Fließvermögens von Kunststoff-Preßmischungen 62.
Krais, P., Krauter, G. und Weinges, H. Untersuchung von Cellulosefasern 289.
Kramer, E. siehe Franchimont, A. P. N.
Krasso, T. Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasen 419.
Kraut, H. Bestimmung der Kieselsäure im Blut 384.
Krauter, G. siehe Krais, P.
Krebs, H. A. und Henseleit, K. Bestimmung von Arginin 450.
Kringstad, H. siehe Lunde, G.
Krjukowa, A. siehe Cherasskowa, J.
Kroupa, Edith siehe Bisanz, R.
Kruisheer, C. I. und den Herder, P. C. Untersuchung über die Konsistenz von Butter 58.
Krynicki, A. siehe Ruff, A.
Kuck, J. und Griffel, M. Elektrischer Ofen für die Mikrobestimmung nach Carius 265.
Kühnau, J. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Kuntze, W. Physikalische Prüfung von Kunststoffen 62.
Kuras, M. Salze des Mercaptobenzimidazols mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 39.
Kuyper, A. C. Bestimmung der Puffersubstanzen im Harn 383.

Lange, E. und Monheim, J. Lösungswärme von Kaliumchlorid in Wasser 427.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. 371 [L].
Langer, A. Verwendung von Acridin-Komplexverbindungen in der Mikroanalyse 40. — Siehe auch Dubský, J. V.
Lanzewitzkaja, L. L. siehe Eminow, J. A.
Lapschin, M. I. und Nikolajewa, S. W. Bestimmung von Phenolen und Säuren in den Abwässern der pyrogenetischen Zerlegung von Brennstoffen 149.
McLean, F. C. und Hastings, A. B. Bestimmung von Calcium in organischer Substanz 380.
Lederer, E. L. Untersuchung der Viscosität 146.
Lederle, P. Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 241. — Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln auf photometrischem Wege 403. — Siehe auch Herrmann, R.
Leinzinger, Maria. Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren 441.
Leipert, Th. und Matula, J. Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner 355 [L].
Lepper, W. Gewichtsanalytische Bestimmung von Solanin in Kartoffeln 273. — Bestimmung der Säuren im Gärfutter 329.
Lesmüller, A. siehe Schwaibold, J.
Letzig, E. Nachweis der Tylosen 272.

Levi, M. und Gilbert, L. F. Maßanalytische Bestimmung der Borsäure 176.
Levy, Jeanne siehe Kahane, E.
Liberalli, C. H. Abtrennung von Phosphat-Ionen 212.
Lilly, R. M. und Chesnutt, N. P. Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes im Gas auf dem Bohrfeld 294.
Lin, I. Einleiten von Schwefelwasserstoff 427.
Lindholm, H. Bestimmung von Citronensäure im Blut 300.
Link, K. P. siehe Roberts, W. L.
Linser, H. Wuchsstoffbestimmung 155.
Littmann, E. R. siehe Klotz, J. R. M.
Littwin, R. J. siehe Eggerth, A. H.
Litwak, I. M. Bestimmung der Pektinstoffe 229. — Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen 229.
Ljubomirskaja, N. W. siehe Gerke, F. K.
Lövgren, N. Abscheidung des Zinns als komplexe Zinnphosphorsäure 211.
Loewy, A. und Zuntz, N. Über den CO-Gehalt des Blutes 436.
Longenecker, H. E. siehe Hilditch, T. P.
Looney, J. M. und Walsh, Anna I. Bestimmung von Eiweiß im Serum 446.
Lowater, F. siehe Murray, M. M.
Lu, G. D. Colorimetrische Bestimmung von Brenztraubensäure in biologischen Substanzen 237.
Luckow, C. Verschiedene Methoden der Alkoholermittlung 225.
Lugg, J. W. H. Identifizierung und Messung der brennbaren Darmgase des Schafes 441.
Lukaschewskaja, M. Bestimmung von Maltose und von Dextrinen in der reifen Maische 228.
Lunde, G., Kringstad, H., Mathiesen, E. und Olsen, A. Verfälschung von Olivenöl 59.
Lundstedt, O. W. siehe Baxter, G. P.
Lundsteen, E. Einfluß der Citronensäure auf die colorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat 156.
Lundsteen, E. und Vermehren, E. Bestimmung von anorganischem Phosphat 156.
Lurje, J. J. und Troitzkaja, M. I. Bestimmung von Kupfer in metallischem Nickel 430.
Luszczak, A. Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 435.

Macara, T. und Clifford, S. G. Bestimmung von Kupfer in Lebensmittelfarbstoffen 271.
Magerl, J. F. und Rittmann, R. Bestimmung der Oxalsäure im Blutserum 239.
Maier, Fr. X. Haltbarkeitsvoraussage von Butter 57. — Siehe auch Kiermeier, Fr.
Malloch, J. G. Bestimmung der Gasentwicklung in Teig 54.
Malowan, L. S. Eigenschaften des Mamey-Öles 77.
Mansfeld, G. und Scheff-Pfeifer, Irene. Messung der Atmung überlebender Organe 441.
Mantel, W. und Schreiber, W. Stickstoffbestimmung in Brennstoffen 148.
Marschek, Z. siehe Barta, L.
Marshall jun., E. K., Emerson jun., K. und Cutting, W. C. Nachweis von p-Aminobenzolsulfonamid im Harn 459.
Martini, A. 2,4-Dinitro-α-naphthol oder Martiusgelb als Mikroreagens auf Thallium und Kobalt 216.
Mathiesen, E. siehe Lunde, G.
Mathieu, G. Reaktion nach Fiehe in echten Honigen 268.
Matthes, H. Quantitative Bestimmungen mit dem Eintauchrefraktometer 30, 37.
Matthes, H. und Wagner, B. Bestimmung wäßriger Lösungen mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer 30, 37.
Matula, J. siehe Leipert, Th.
Maugeri, S. siehe Merz, W.
May, J. Bestimmung von CO im Blut mit dem Pulfrich-Photometer 437.
May, R. L. siehe Smith, G. F.
Mazzucchelli, A. und Vercillo, Angelina. Brechungsindex einiger Perchlorate in wäßriger Lösung 30, 38.

Mease, R. T. Bestimmung von Schwefel in Wolle 287.
Meerwein, H. und Schmidt, R. Herstellung von Aluminiumäthylat 390.
Meissner, A. siehe Batsch, H.
Meppen, B. siehe Schleede, A.
Merz, W. und Maugeri, S. Bestimmung von Oxalsäure im Serum 240.
v. Metzen, O. siehe Herrmann, R.
Meunier, L. und Rey, G. Bestimmung des Säuregehaltes in Wolle 286.
Meyer, Hans. Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. III. Band, 2. Teil 222 [L].
Meyer, M. Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Niederschlägen in Saugtiegeln 428.
Meyer zu Hörste, G. Bestimmung der Oxalsäure im Blutserum 239.
Michailowa, A. M. siehe Moissejew, S. W.
Mindlin, R. S. Schnellbestimmung der Harzstoffe in Crackbrennstoffen 149.
Moeller, O. siehe Jones, D. B.
Moissejew, S. W. und Michailowa, A. M. Bestimmung von Fluor in Fleisch 269.
Mokranjac, M. Phosphorsäurebestimmung zur Ermittlung einer Verwässerung der Milch 51.
Moles, E., Toral, T. und Escribano, A. Atomgewichte von Kohlenstoff und Schwefel 356.
Monheim, J. siehe Lange, E.
Mooney, M. Plastometer 62.
Morgen, A., Beger, C. und Westhauser, F. Verfahren zur Bestimmung des Weideertrages 152.
Morrison, J. siehe Prescott, C. H.
Mühlbauer, J. siehe Salač, V.
Müller, Erich. Elektrochemisches Praktikum. 5. Aufl. 355 [L].
Müller, Eugen. Neuere Anschauungen der organischen Chemie 370 [L]. — Siehe auch Bredereck, H.
Müller, R. W. und Petras, J. F. Bestimmung von Spuren Cadmium, Zink oder Blei mit der Quecksilbertropfelektrode 366.
Münchmeyer, A. siehe Fonrobert, E.
Muller, P. Bestimmung von Calcium in organischer Substanz 380.
Murray, M. M., Glock, G. E. und Lowater, F. Spektralanalytische Bestimmung von Eisen in Zahnsubstanz 381.
Murty, N. M., Weinberger, H. und Gardner, H. Potentiometrische Titration von Harzlösungen mit Chinhydron- und Antimonelektroden 276.
Murty, N. N. und Sen, H. K. Fluorometrische Bestimmung des Säure- und Verseifungswertes von Lacken 275.
Myers, V. C. siehe Andes, J. E.
Mylius, W. Herstellung von Invertzuckerlösung aus Würfelzucker 165, 170.

Mc Nabb, W. M. und Heiman, S. Analyse von freiem Natriumcyanid in Messingbädern 369.
Neuberg, C. und Kobel, Maria. Bestimmung der Brenztraubensäure in biologischen Stoffen 234.
Neuberger, A. siehe Kirby, A. H. M.
Nicolardot, P. und Boudet, J. Maßanalytische Bestimmung der Borsäure 162.
Nicollet, A. siehe Mc Gray, J.
Niemer, H. siehe Hahn, A.
Niethammer, A. Über den Wert substantiver Farbstoffe bei der Charakteristik von Früchten und Samen 159.
van Nieuwenburg, C. J. Apparat zur Ermittlung der Korrektur für eine analytische Wägung 357.
Nikolajew, I. Ausfällung der Eiweißstoffe bei der Stärkebestimmung im Korn 228.
Nikolajewa, S. W. siehe Lapschin, M. I.
Nilsson, G. Reaktion des Dithiooxamids mit Eisen II-Ionen 217.
Nitsche, R. Physikalische Prüfung von Kunststoffen 62. — Siehe auch Esch, W.
Nölke, F. Maßanalytische Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes 81.
Noll, A. Plastoskop 62.
Norton, A. K., Royer, G. L. und Kögel, R. Bestimmung der Asche in organischen Verbindungen 223.
Nosaka, K. Mikroreaktionen biologischer Flüssigkeiten 462.

Oettel, H. Bestimmung von Barbitursäurepräparaten im Harn 459. — Photometrische Bestimmung von CO im Blut 438.
Ohta, K. Bestimmung von Äpfelsäure in biologischen Stoffen 299.
Olsen, A. siehe Lunde, G.
Olsen, A. L. und Washburn, E. R. Interpolationstabelle für die Beziehung zwischen Brechungsindex und Normalität von Salzsäure und Natronlauge 426.
Oppen, F. C. und Schuette, H. A. Bestimmung der Feuchtigkeit im Honig 268.
Orcutt, F. S. und Seevers, M. H. Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in reinen Flüssigkeiten 443.
Orcutt, F. S. und Waters, R. M. Bestimmung von Cyclopropan, Äthylen und Stickoxydul im Blut 442.
Orinick, M. T. siehe Zerbey, Margaret E.
Osgood, Bess siehe Hoffman, W. S.
Oster, J. Destillationsapparat 377.
Ostern, P. Bestimmung der Oxalessigsäure 300.

Pan, L. C. Titration von Borsäure in Nickelbädern 162. — Bestimmung von freiem Natriumcyanid in Messingbädern 370.
Paradnja, P. Bestimmung der Feuchtigkeit in Casein 51.
Parker, R. C., Inst, A. und Siddle, F. J. Prüfung der Härte von Ölfarben-, Öllack- und Celluloselackfilmen 275.
Parsons, D. E. siehe McBurney, J. W.
Paul, W. siehe Dietzel, R.
Peakes, G. L. siehe Rossi, L. M.
Peltzer, J. Untersuchungsverfahren für Fleischbrühwürfel 270.
Penners, K. siehe Pieters, H. A. J.
Perley, G. A. Jodometrisch-elektrometrische Bestimmung geringer Mengen von gelöstem Sauerstoff 367.
Petering, H. G. und Daniels, F. Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 366.
Peterson, W. H. siehe Hegsted, D. M.
Petras, J. F. siehe Müller, R. W.
Pettigrew, J. B. siehe Hunter, A.
Pfeningberger, R. siehe Hernler, F.
Pfleiderer, H. und Büttner, K. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
v. Philippovich, A. Prüfung von Flugmotorenölen 65. — Untersuchung der Schmierfähigkeit von Schmierölen 146.
Phillips, H. siehe Elsworth, F. F.
Phipers, R. F. siehe Cahn, R. S.
Pien, J. Berechnung der Milchtrockensubstanz 50.
Pieters, H. A. J. und Penners, K. Bestimmung von Kohlenoxyd geringer Konzentration 422.
Plachuta, N. I. siehe Eminow, J. A.
Plesskow, W. A. Schnellbestimmung von Feuchtigkeit in flüssigem Ammoniak 421.
Plowman, E. W. Prüfung von Farben und Lacken 276.
Pluvinage, Ch. siehe Hubbard.
Pochess, S. G. siehe Roismann, I. S.
Podobed, N. D. und Tschigirinskaja, F. A. Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln 272.
Pöll, H. siehe Suida, H.
Pojurowski, S. D. Photoelektrische Bestimmung der Proteinfraktionen im Serum 446.
Polaczek-Wittek, Annemarie siehe Schmid, Leopold.
Poltz, H. siehe Erk, S.
Popoff, A. Sortenunterscheidung bei Hafer mittels der Phenolfärbung 153.
Popovici, N. und Radulescu, A. Titrimetrische Bestimmung der Aminosäuren 449.
Popp, M. und Westerhoff, H. Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln 405.
Porter, J. W. siehe Hegsted, D. M.
Pouncy, A. E. und Summers, B. C. L. Mikrobestimmung der relativen Feuchtigkeit zur Kontrolle osmophiler Hefen in Konditoreiprodukten 141.
Power, M. H. und Wakefield, E. G. Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure im Serum 384.
Prescott, C. H. und Morrison, J. Mikrobestimmung von Gasen und von Gaswasser 423.

Preuner, R. Bestimmung von in Wasser gelösten Gasen 422.
Pribil, R. siehe Uzel, R.
Przibram, Elisabeth M. Analyse sehr kleiner Flüssigkeitsmengen 134.
Putschkow, P. W. Analyse von Hydriergasen 293.
Pyriki, C. Zur Kenntnis des Tabaknicotins 376.

Quass, F. W. Bestimmungen mit dem Bombencalorimeter 427.

Radulescu, A. siehe Popovici, N.
Raekallio, T. Bestimmung von Purinstickstoff 457.
Raffaelli, D. Volumetrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums in der Milch 52.
Raichinstein, Z. und Korobow, N. Azofarbstoffe als Absorptionsindikatoren 361.
Ramsdell, G. A. Prüfung der hygienischen Beschaffenheit der Milch 51.
Randa, E. Zur Bestimmung der unverseiften und unverseifbaren Bestandteile in Seifen 76.
Rapoport, S. und Eichinger, W. Tryptophanreaktion 450.
Rappaport, F. und Gottdenker, F. Messung des Gasstoffwechsels bei Tieren 441.
Rappaport, F. und Reifer, I. Enteiweißung von Blut 447.
Raquet, D. siehe Caron, H.
Rauterberg, E. siehe Alten, F.
Rauterberg, E. und Knippenberg, E. Stickstoffbestimmung in nitrathaltigen Pflanzen 157.
Reichel, M. siehe Thannhauser, S.
Reifer, I. Mikrobestimmung des Gesamtstickstoffs in Pflanzenstoffen 157. — Siehe auch Rappaport, F.
Reihlen, H. siehe Remsen-Reihlen. Einleitung in das Studium der Chemie 354 [L].
Reimers, F. Nachweis von Ergotoxin im Ergometrin 459.
Reitz, O. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 353 [L].
Remsen-Reihlen. Einleitung in das Studium der Chemie. 11. Aufl. 354 [L].
Reverchon, L. Serienmäßige Verwendung des Mikroviscosimeters 145.
Rey, G. siehe Meunier, L.
Richardson, W. A. Viscosimetrische Kennzeichnung löslicher Stärke 72. — Siehe auch Higginbotham, R. S.
Richardson, W. A., Higginbotham, R. S. und Farrow, F. D. Bestimmung der Konzentration von Stärkelösungen 73.
Richmond, H. D. Untersuchung der Duclaux-Destillation 322.
Richter, F. p-Oxyphenylarsinsäure als spezifisches Fällungsreagens für Titan bei der Analyse von Titanerzen 1.
Richter, O. 60 Jahre Leptomin 160.
Riedel, W. und Roeder, G. Leitfaden der Untersuchungstechnik im milchwirtschaftlichen Laboratorium 372 [L].
Riesenfeld, E. H. Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. 14. Aufl. 367 [L].
Rinck, A. siehe Wagner, B.
Ritsert, K. Bestimmung von Vitamin D 266.
Rittmann, R. siehe Magerl, J. F.
Robbins, B. H. Bestimmung von Cyclopropan im Blut 442.
Robbins, S. S. siehe Dische, Z.
Roberts, C. H. W. Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit 359.
Roberts, W. L. und Link, K. P. Bestimmung von Cumarin, Cumarinsäure und Melilotsäure 303.
Roeder, G. Butterwasserbestimmung 58. — Siehe auch Riedel, W.
Roeder, H. Bestimmung der Labgerinnungszeiten in Käsereien 51.
Roehrich, O. Analyse gemischter Fasern 283.
Röhrs, W. Physikalische Prüfung der Preßmischungen 62.
Roismann, I. S. und Pochess, S. G. Nachweis von Amaranth in Getränken 273.
Romanjuk, A. N. siehe Tananajew, N. A.
Romenski, N. W. Bestimmung des Aschegehaltes in organischen Substanzen 379.
Romeo, A. und Crupi, V. Bestimmung der Ranzigkeit der Olivenöle 58.

Rooney, T. E. und Stapleton, A. G. Bestimmung von Aluminiumoxyd 390.
Rosenberg, P. Verminderung des Klebens von Quecksilber in Capillaren 430.
Rosenthal, H. G. Polarographische Bestimmung von Eiweiß, Eiweißhydrolysaten, Disulfiden und Sulfiden 451.
Rossi, L. M. und Peakes, G. L. Olsen-Bakelite-Fließprüfer 62.
Rossmann, E. Bestimmung von Phthalsäure in Lackkörpern und Kunststoffen 379.
Rost, B. siehe Brintzinger, H.
Rothstein, E. siehe Baker, J. W.
Roy, S. N. Titration von Salpetersäure mit Natronlauge oder Sodalösung 360.
Royer, G. L. siehe Norton, A. K.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Ruff, A. und Krynicki, A. Analyse von Öllackfarben 274. — Bestimmung von Phthalsäure in Lacken 379.
Ruff, O. und Hartmann, H. Bestimmung von Stickstoff neben Edelgasen 412.

Sakamoto, T. siehe Fujita, A.
Salač, V. und Mühlbauer, J. Bestimmung von Wasser in Mineralölen 70.
Salzer, W. siehe Bamann, E.
Sarudi (v. Stetina), I. Die Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumsulfid 348.
Sauer, F. Bestimmung von Buttersäure, Essigsäure und Milchsäure im Sauerfutter 329.
Sawamoto, H. Prüfung der Schutzfilme auf Magnesium und Magnesiumlegierungen 290.
Schaefer, F. siehe Heyne, G.
Schäfer, H. und Sieverts, A. Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure I 161; II 170.
Schalm, L. Untersuchung auf Bence-Jones-Eiweiß im Harn 447.
Schapiro, M. Ja. Verwendung von Hexanitrodiphenylaminnatrium als mikrochemisches Reagens 38.
Scheff-Pfeifer, Irene siehe Mansfeld, G.
Scheuing, G. siehe Wieland, H.
Schindler, H. Untersuchung von Erdöl 145.
Schleede, A., Meppen, B. und Jörgensen, O. B. Citronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten 230.
Schleicher, A. Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen I 86; II 183; III 187. — Über eine neue Fehlermöglichkeit bei der Schwefelsäurebestimmung als Bariumsulfat 90.
Schleicher, Carl und Schüll Co. Reagenspapier 46.
Schleiß, E. siehe Hartner, F.
Schmalfuß, H. und Werner, H. Nachweis und Bestimmung von Diacetyl und Methylacetylcarbinol in Margarine, Butter usw. 55.
Schmid, Leopold und Polaczek-Wittek, Annemarie. Blütenfarbstoffe von Potentilla tormentilla 154.
Schmidt, G. siehe v. Euler, H.
Schmidt, H. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 353 [L].
Schmidt, O. Gasanalytische Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 439.
Schmidt, R. siehe Meerwein, H.
Schmidt-Nielsen, S. und Stene, J. Fehlerquelle bei der Verwendung von Natriumsulfat als Trockenmittel bei der Fettextraktion 59.
Schneider, G. siehe Folgner, R.
Schöller, R. siehe Wenusch, A.
Schönhöfer, F. siehe Schulemann, W.
Schreiber, M. S. siehe Ismailow, N. A.
Schreiber, W. siehe Mantel, W.
Schrenk, W. T. siehe Day, Th. G.
Schröder, G. Aufbau und Prüfung der Heeresfarben 277.
Schtschepkina, T. W. Mikronachweis der Mikroflora in Baumwollfasern 289.
Schuette, H. A. siehe Oppen, F. C.
Schuette, H. A. und Hine, C. H. Bestimmung der Seifen in raffiniertem Öl 76.
Schütz, F., Klauditz, W. und Winterfeld, P. Bestimmung der Kupferamminviscosität von Zellstoff 72.

Schulek, E. und Floderer, I. Ferrocolorimetrische Bestimmung von Vitamin C 17.
Schulek, E. und Kovács, J. Bromatometrische Bestimmung bzw. quantitative Reinheitsprüfung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide 21.
Schulek, E., Kovács, J. und Rózsa, P. Bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 17.
Schulek, E. und Rózsa, P. Neues Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und zur Prüfung des Chinhydrons 258.
Schulemann, W., Schönhöfer, F. und Wingler, A. Bestimmung von Plasmochin im Harn 458.
Schuler, A. Bedeutung der Brechungs-Chlorzahl zum Nachweis einer Milchwässerung 50.
Schultze, F. siehe Wagner, B.
Schulz, B. Fettsäurebestimmung in Tyloseseifen 76.
Schulz, G. V. Bestimmung des Polymerisationsgrades 61.
Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse. 2. Band: Katalyse in Lösung 353 [L].
Schwaibold, J. und Lesmüller, A. Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in biologischen Substanzen 381.
Schwedowa, W. siehe Bunzelman, N.
Scotti, G. Bestimmung des Zuckergehaltes in Schokoladen 274. — Bestimmung von Coffein im Kaffee 274. — Bestimmung von Coffein im Tee 274.
Seevers, M. H. siehe Orcutt, F. S.
Segal, B. Nachweis von Petroleumlösungsmittelspuren in pflanzlichem Öl 58.
Seifert, K. siehe Evers, A.; Vogt, H.
Semb, J. siehe Baumann, C. A.
Sen, H. K. siehe Murty, N. N.
Seydel, F. Photometrische Bestimmung von CO im Blut 438.
Shdanow, W. W. Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes in Kokereigasen 292.
Shindo, Tsutomu. Bestimmung der Brenztraubensäure in biologischen Stoffen 234.
Siddle, F. J. siehe Parker, R. C.
Siebert, R. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes hygroskopischer Stoffe wie Holz 70.
Sieverts, A. siehe Schäfer, H.
Sik, K. siehe Szebellédy, L.
Silbereisen, K. Schnellbestimmung der Endvergärung 274.
Silverman, L. siehe Gates, O.
Simonart, P. siehe Chaineux, G.
Simonovits, S. Mikrobestimmung von Glykogen im Blut 462.
Sindlinger, Fr. siehe Herrmann, R.
Singer, L. Schnellbestimmung von Sauerstoff in Stahl 367.
Skrosnikowa, N. S. Bestimmung von Mannit in Algen 159.
van Slyke, D. D. Gasanalysenapparat 450.
Smith, G. F. und May, R. L. Potentiometrische Titration des Oxins 364.
Smith, Sol und Crowell, A. M. Unterscheidung von süßem und saurem Erdgas 294.
Souci, S. W. siehe Bleyer, B.; Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225 [L].
Spehr, G. siehe Jürgens, R.
Speitmann, M. Plastograph von Brabender 62.
Spiegl, A. siehe Enders, C.
Spuhr, W. P. siehe Sterling, C.
Ssergejew, A. P. und Jaworski, A. N. Galvanometrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 364.
Ssoibelmann, B. I. Schnellbestimmung von Fettsäuren, Kaolin und Eiweißsubstanzen in Seifen 76.
Ssokolow, I. I. siehe Belenki, L. I.
Stapleton, A. G. siehe Rooney, T. E.
Starosstin, I. I. Analyse von Bohrwässern 68.
Staschko, S. siehe Klimowski, D.
Staudinger, H. Bestimmung des Polymerisationsgrades 61.
Staudinger, H. und Heuer, W. Bestimmung des Polymerisationsgrades 61.
Steger, W. Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von keramischen Stoffen 64.

Stene, J. siehe Schmidt-Nielsen, S.
Stenhagen, E. siehe Teorell, T.
Stepanow, G. W. Bestimmung von Metallbeimengungen in Nahrungsmitteln 272.
Sterling, C. und Spuhr, W. P. Bestimmung von Molybdän in Gußeisen und Stahl 134.
Stillmann und Durst, R. Bestimmung der Seifen in raffiniertem Öl 76.
Straub, F. B. Bestimmung der Brenztraubensäure, der Oxalessigsäure und der Äpfelsäure in biologischem Material 298. — Bestimmung von Äpfelsäure in biologischen Stoffen 299. — Bestimmung der Oxalessigsäure 300.
Strnad, M. siehe Dubský, J. V.
Suida, H. und Pöll, H. Chromatographische Analyse des Erdöls 145.
Sullivan, M. X. Bestimmung des Cystins im Harn 449. — Colorimetrische Bestimmung von Guanidin mit Naphthochinonsulfosäure 456.
Sullivan, M. X. und Hess, W. C. Bestimmung des Cystins im Harn 449.
Summers, B. C. L. siehe Pouncy, A. E.
Suomalainen, Elsa. Bestimmung des Mischschmelzpunktes 427.
Swanson, C. O. und Dines, F. T. Weizenschrotgärmethode 54.
Swerewa, W. P. siehe Tichmenew, M. G.
Swerschkow, I. W. Bestimmung von Eisenoxyden und Erzeinschlüssen in Mehl 55.
Sykora, V. siehe Hovorka, V.
Sysa, J. siehe Wierzuchowski, M.
Szebellédy, L. und Sik, K. Curcumatinktur, Rosolsäure und p-Xylenolsulfophthalein als Fluorescenz-Indikatoren 362.
Szeghö, F. Acidimetrische Titration der Chinaalkaloide 21.

Tananajew, N. A. und Ginzburg, A. Empfindliche Nachweise von Titan und Uran 217.
Tananajew, N. A. und Romanjuk, A. N. Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit von Tüpfelreaktionen 130.
Tanassijenko, F. Bestimmung des Benzingehaltes in den Extraktionsrückständen der Ölfabrikation 152.
Tarassowa, N. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz 226.
Tchitchibabine, A. und Hoffmann, Ch. Bestimmung der gametocid wirkenden Stoffe im Harn 458.
Teorell, T. und Stenhagen, E. Universalpuffer für den p_H-Bereich 2,0 bis 12,0 363.
Thannhauser, S., Reichel, M. und Grattan, J. Colorimetrische Bestimmung von Phosphat in organischen Substanzen 157.
Thron, H. und Dirscherl, W. Bestimmung von Hydrochinin 23.
Thunberg, T. Bestimmung von Citronensäure im Blut 300.
Thuret, J. siehe Griffon, H.
Tichmenew, M. G. und Swerewa, W. P. Bestimmung der Korrodierbarkeit metallischer Oberflächen 290.
Tichomirow, M. Schnellbestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit in Carnalliten nach der Carbidmethode 421.
Tillmans, J. siehe Bömer, A.
Titus, A. C. siehe Baxter, G. P.
Toffoli, C. Riptographische Analyse 429.
Tomula, E. S. und Aho, V. Colorimetrische Bestimmung des Mangans als Pyrophosphatomangansäure 218.
Toral, T. siehe Moles, E.
Tracy, P. H. siehe Hahn, A. J.
Trillat, J. J. Untersuchung der Adsorption 429.
Troitzkaja, M. I. siehe Lurje, J. J.
Trotman, S. R. Säuregehalt in Wolle 286.
Trotman, S. R. und Bramley, A. Bestimmung des Säuregehaltes in Wollwaren 286.
Trotman, S. R. und Gee, G. N. Bestimmung von Säure in Wolle 286.
Trusty, A. W. Verwendung von Anilin in der Erdöluntersuchung 69.
Tschigirinskaja, F. A. siehe Podobed, N. D.
Tschuiko, W. T. Bestimmung von Manganspuren in natürlichen Wässern 267.

Tumanow, A. N. Prüfung des Korrosionswiderstandes oxydierter Aluminiumlegierungen 291.
Tunmann, P. siehe Dietzel, R.

Ulich, H. Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2. Aufl. 211 [L].
Ullmann, F. Enzyklopädie der technischen Chemie. Photomechanischer Nachdruck der 2. Aufl. 376 [L].
Umstätter, H. Einfluß der Temperatur auf die Schmierfähigkeit von Schmierölen 146.
Urquhart, A. R. siehe Howlett, F.
Uzel, R. und Pribil, R. Reduktionsmittel für potentiometrische Titrationen 364.

Valeur, A. Jodometrische Bestimmung von Hydrochinon 259.
Vandegrift, J. N. und Bradford, E. D. Untersuchung der Schmierfähigkeit von Schmierölen 146.
Vastagh, G. Bestimmung von Chloreton in Arzneimitteln 231.
Vellinger, E. siehe Vlès, F.
Vercillo, Angelina siehe Mazzucchelli, A.
Vermehren, E. siehe Lundsteen, E.
Vetter, R. C. Probleme der Chininaufbereitung 22.
Vieweg, R. Physikalische Kunststoffprüfung 63.
Vieweg, W. Bestimmung von α-Cellulose 72.
Vladesco, R. Rasche Bestimmung des Calciums in der Milch 50.
Vlădescu, I. und Zaporojanu, I. Untersuchungen über die Eiweißstoffe des Tabaks 375.
Vlès, F. und Vellinger, E. Differential-Ionometer Prolabo 281.
Vogelpohl, G. Einfluß der Temperatur auf die Schmierfähigkeit 146.
Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde, I. und II. Teil 138 [L].
Vogt, H. und Seifert, K. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Voisenet, E. Tryptophanreaktion 450.
Voss, J. Rasche Erkennung der Weizensorten 153. — Unterscheidung der Sorten bei Hafer 153.

Wagner, B. Bestimmung der Konzentration von Lösungen mit dem Eintauchrefraktometer 30, 37. — Siehe auch Matthes, H.
Wagner, B. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Wagner, B., Rinck, A. und Schultze, F. Über die Einstellung von Normallösungen und über das Arbeiten mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer 30, 37.
Wakefield, E. G. siehe Power, M. H.
Waldchen, A. Spektralanalytische Bestimmung geringer Legierungsbestandteile 425.
Waldman, B. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Walsh, Anna I. siehe Looney, J. M.
Walters, E. H. siehe Gillespie, L. J.
Wardle, E. B. Mullentester für Zeitungspapier 72.
Warenzow und Batalowa. Prüfung von Antikorrosionsschmiermitteln und Vaselinen auf ihre Schutzwirkung 290.
Washburn, E. R. siehe Olsen, A. L.
Waters, R. M. siehe Orcutt, F. S.
Weinberger, H. siehe Murty, N. M.
Weingéroff, M. Konzentrationsbestimmung von Gasen 425.
Weinges, H. siehe Krais, P.
Weinland, R. F. und Herz, A. Reaktion der Salicylsäure mit Ferrichlorid 201.
Weller, G. siehe Binet, L.
Wenusch, A. Ursache des Glimmgeruches von Tabak 374. — Beurteilung der verschiedenen Tabaksorten 375.
Wenusch, A. und Schöller, R. Bestimmung der reduzierenden Körper des Tabaks 374.
Wercholanzew, P. G. Analyse der Anreicherungsprodukte der Zinn-Wolfram-Erze 136.
Werner, H. siehe Schmalfuß, H.
Werner, O. Zwei neue Verfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminium, I. Mitteilung 385. — Siehe auch Klein, G.
Westerhoff, H. siehe Popp, M.
Westerkamp, H. Isolierung von Brenztraubensäure aus Blut 235, 239.

Westhauser, F. siehe Morgen, A.
Wiegand, J. A. Bestimmung von Vitamin B (Aneurin) 265, 266. — Bestimmung von Aneurin in Getreide und Kartoffeln 266.
Wieland, H. Jodometrische Bestimmung von Hydrochinon 259. — Siehe auch Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers 371 [L].
Wieland, H. und Scheuing, G. Reaktion von Aldehyd mit Fuchsin 100.
Wierzuchowski, M., Dzisiów, F., Sysa, J. und Borkowski, Z. Blutzuckerbestimmung 462.
Wikoff, Helen L., Bame, Eloise und Brandt, M. Bestimmung des Broms in eiweißfreien Filtraten 383.
Wilkie, J. M. Reaktion von Phenol mit Jod 193.
Wilkinson, J. A. siehe Kelm, E. F.
Willard, M. L. siehe Zerbey, Margaret E.
Wingler, A. siehe Schulemann, W.
Winkler, C. A. Bestimmung der Zartheit des Fleisches 269.
Winterfeld, P. siehe Schütz, F.
Winzler, R. J. und Baumberger, J. P. Kontinuierliche Messung des Kohlendioxydgehaltes, besonders in Luft 422.
Wolff, H. I. siehe McKittrick, D. S.
Wollmann, E. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Wolotowski, D. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Casein 51.
Woodmansey, A. Bestimmung des Säuregehaltes in Wolle 286.
Woodward, F. N. Analyse von Leinöl 59.
Wünsche, H. siehe Heiduschka, A.
Würth, K. Messung der Streichfähigkeit von Anstrichstoffen, Salben u. dgl. 276.
Wulff, P. siehe Eckert, E.

Yagoda, H. Reagenspapier 46.
Yanowski, L. K. siehe Hynes, W. A.
Yanowski, L. K. und Hynes, W. A. Mikroskopischer Nachweis einiger Anionen mit NitritopentamminkobaltIII-chlorid oder Isoxanthokobaltiii-chlorid 44.
Yoshimatsu, S. I. Bestimmung von Harnstoff 456.

Zamenhof, S. Messung der Luftfeuchtigkeit 422. — Empfindliche Temperatur- und Druckmessung 427.
Zaporojanu, I. siehe Vlădescu, I.
Zerbey, Margaret E., Orinick, M. T. und Willard, M. L. Untersuchung von Anabasin 371.
Zeutzius, J. Beitrag zur Bestimmung von Sulfid-Schwefel in Schlakken, Abbränden und Röstblenden 254.
Zinzadze, Sch. R. Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Molybdänblauverfahren 403.
Zizine, P. H. siehe Hubbard.
Zörkendörfer, W. siehe Vogt, H. Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde 138 [L].
Zuntz, N. siehe Loewy, A.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.

Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abbrände, Bestimmung von Sulfidschwefel 254.

Abwässer (der pyrogenetischen Zerlegung von Brennstoffen), Bestimmung der Phenole und Säuren 149.

Acetaldehyd, Empfindlichkeit der Reaktionen 101.

Aceton, Empfindlichkeit der Reaktionen 108.

Aceton-Chloroform (Chloreton), Bestimmung in Arzneimitteln 231.

Acetylcholin, Bestimmung im Blut 454.

Acridin-Komplexverbindungen, Anwendung in der Mikroanalyse 40.

Adsorption, Untersuchung 429.

Äpfelsäure, Bestimmung in biologischen Stoffen 299.

Äquivalenzpunkte, elektrometrische Bestimmung 420.

Ätherische Öle, Bestimmung in pflanzlichen Rohstoffen 463.

Äthylalkohol, Empfindlichkeit der Reaktionen 93. — Bestimmung im Blut 444.

Äthylen, Bestimmung im Blut 442.

Alanin, Bestimmung 448.

Algen, Bestimmung, von Mannit 159; von gelöstem Sauerstoff bei der Atmung von Algen 366, 367.

Alkaloide, giftige, colorimetrische Halbmikrobestimmung 232.

Alkohol, Bestimmung 225.

Aluminium, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktionen 133. — Bestimmung, von Aluminiumoxyd 385; colorimetrische in Wasser 267.

Aluminiumlegierungen, oxydierte, Prüfung des Korrosionswiderstandes 291.

Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminium 385.

Amaranth, Nachweis in Getränken 273.

Ameisensäure, Empfindlichkeit der Reaktionen 110. — Mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42.

Amine, Nachweis in Haarfärbemitteln 77.

p-Aminobenzolsulfonamid, Bestimmung im Harn 459.

p-Aminodiphenylamin, Farbreaktion 78, 79.

Amino-G-Säure, Bestimmung 280.

Amino-J-Säure, Bestimmung 280.

m-Aminophenol, Farbreaktion 78, 79.

o-Aminophenol, Farbreaktion 77, 79.

p-Aminophenol, Farbreaktion 78, 79.

Aminosäuren, Bestimmung, im Blut 447; titrimetrische in biologischen Stoffen 449.

Ammoniak, flüssiges, Schnellbestimmung von Feuchtigkeit 421.

Anabasin, Mikrobestimmung und Trennung von Lupinin und Nicotin 371, 372.

Analyse, systematische indirekte 305.

Aneurin siehe Vitamin B.

Anfärbbarkeit, Beurteilung von Viscoseseide 287.

Anilin, Empfindlichkeit der Reaktionen 194. — Wirkung auf Jute 74.

Anorganische Chemie, Ergebnisse und Probleme (H. J. Emeléus und J. S. Anderson) 210 [L]. — Lehrbuch für Mediziner (Th. Leipert und J. Matula) 355 [L]. — Praktikum (E. H. Riesenfeld) 367 [L].

Anstrichfarben, Bestimmung, des Gehaltes an flüchtigen Verdünnungsmitteln 378; des Wassergehaltes 378.

Anstrichstoffe, Messung der Streichfähigkeit 276.

Anthranilsäure, Anwendung zur Fällung von Schwermetallen 129.

Antikorrosionsschmiermittel, Prüfung auf ihre Schutzwirkung 290.

Antimon, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133.; Empfindliche Mikroreaktion 212.
Antimon^{III}, Reaktion mit o-Phenylenbiguanid 39.
Antimonat-Ion, mikroskopischer Nachweis mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.
Apatite, Citronensäurelöslichkeit 230.
Arginin, enzymatische Bestimmung 450.
Arsen, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132. — Elektrolytische Bestimmung von Spuren 46.
Arsenat-Ionen, titrimetrische Bestimmung 361.
Arsenit-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42.
Arzneimittel, Bestimmung von Chloreton (Aceton-Chloroform) 231. — Analyse von organischen Arzneimitteln (R. Dietzel, W. Paul und P. Tunmann) 231 [L].
Asbestgarne, Bestimmung des Baumwollgehaltes 288.
Asche, Bestimmung, in Getreide 53; in organischen Verbindungen 223.
l-Ascorbinsäure, bromatometrische Bestimmung 17.
Asparaginsäure, Bestimmung 448.
Atmung, Messung an überlebenden Organen 441.
Atmungsgase, Bestimmung 441.
Atomgewichte, für 1939—1940 (11. Bericht) 356.
Ausblühneigung, Bestimmung von Ziegeln 295.
Azofarbstoffe, Anwendung als Adsorptionsindikatoren 361.

Bäderkunde, Lehrbuch (H. Vogt) 138 [L].
Barbitursäurepräparate, Bestimmung im Harn 459.
Basen, elektrometrische Titration mit Säuren 365. — Organische, Nachweis in Haarfärbemitteln 77.
Basengehalt, Nachweis in Geweben 287.
Baumwolle, Bestimmung in Gemischen mit Kunstseide 283.
Baumwollfasern, Mikronachweis der Mikroflora und der durch sie verursachten Schädigungen 289.
Baumwollgehalt, Bestimmung in Asbestgarnen 288.
Benzin, Bestimmung in den Extraktionsrückständen der Ölfabrikation 152.
p-Benzochinon, Bestimmung 258.
Benzol, Nachweis in pflanzlichem Öl 58.
Betonzuschlagstoffe, Bestimmung feinster Bestandteile 295.
Bier, Gehalt an Kohlendioxyd 294.
Bierwürze, Schnellbestimmung der Endvergärung 274.
Bifluorid-Ion, mikroskopischer Nachweis mit Nitropentamminkobalt^{III}-chlorid 43.
Biologische Substanzen, Bestimmung, von gelöstem Sauerstoff 366; von Brenztraubensäure 233, 298; von Oxalessigsäure 298, 300; von Äpfelsäure 299; von Calcium 380; von Natrium 380; von Kupfer, Blei und Zink 381; von Brom 383; von Schwefelsäure 384; von Aminosäuren 447; von Glutathion 453.
Blei, Farbreaktion 361; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132. — Bestimmung, elektrolytische 432; mit Mercaptobenzimidazol 39; elektrometrische von Spuren 366; von Spuren in pharmazeutischen Chemikalien 296; in biologischen Substanzen 381.
Bleicherden, Bewertung in der Mineralölindustrie 143.
Bleidioxyd, elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen 432.
Blei^{II}-Ion, Reaktion mit β-Isatoxim 40.
Bleilegierungen, photometrische Bestimmung des Wismutgehaltes 399.
Blütenfarbstoffe von Potentilla tormentilla 154.
Blut, empfindliche Benzidinprobe 462. — Bestimmung, von Fructose 463; von Brenztraubensäure 234, 235; von Citronensäure 300; von Kieselsäure 384; von Kohlenoxyd 435 ff.; körperfremder Gase 442; von Äthylalkohol 444; von Histamin 454; von Acetylcholin 454; von Aminosäuren 447; Schnellbestimmung des Zuckers 462; Mikrobestimmung von Glykogen 462. — Enteiweißung 446, 447. — Okkultes, Nachweis mit o-Tolidin und o-Toluidin 445.
Blutserum, mikroskopischer Nachweis von Chlor-Ion 42. — Bestimmung von Oxalsäure 239.

Blutzellen, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 366, 367.

Bohrwässer, Analyse 68.

Borsäure, maßanalytische Bestimmung 161, 170; neben Zink 165, 173; neben Blei 166; neben Aluminium 167; neben Eisen 168; neben Nickel 168, 173; neben Ammoniumsalzen 173; neben Phosphorsäure 176; neben Arsen 177; neben $Antimon^{III}$ 178; neben Kieselsäure 179; in Nickelbädern 180; in Silicaten 181.

Brennstoffe, Bestimmung von Stickstoff 148. — Gasförmige, Bestimmung thermischer Daten 427.

Brenztraubensäure, Bestimmung, in biologischen Stoffen 233, 298; im Blut 234, 235; in Muskeln 235, 236.

Brom, Bestimmung, in Früchten und Gemüsen nach Begasung mit Methylbromid 139; in eiweißfreien Filtraten 383.

Brom-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42. — Elektrometrische Titration mit Silbernitrat 365.

Bronze, Fällung von Zinn mit Phosphorsäure 136.

Brot, Bestimmung von Fett 55.

Butter, Nachweis und Bestimmung von Diacetyl und Methylacetylcarbinol 55. — Beeinflussung der analytischen Kennzahlen bei Alterung 57. — Haltbarkeitsvoraussage 57. — Untersuchung über die Konsistenz 58.

Butterfettsäuren, Charakterisierung 57.

Cadmium, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132. — Bestimmung, mit Mercaptobenzimidazol 39; als Cadmiumsulfid 348; elektrometrische von Spuren 366; in metallischem Zink und in Zinklegierungen durch innere Elektrolyse 430. — Fällung mit Anthranilsäure 129.

Cadmiumhalogenide, Reaktion mit Acridin 40.

Cadmiumrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.

Calcium, Bestimmung, in Milch 50, 52; in biologischen Substanzen 380.

Capillaren, Verminderung des Klebens von Quecksilber 430.

Carbamid, Empfindlichkeit der Reaktion 116.

Carbonate, Titration 359.

Carnallite, Schnellbestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit 421.

Carotin, Bestimmung 54; spektrophotometrische in Mais 53; in Silage 151; photometrische Schnellbestimmung 464.

β-Carotin, Nachweis in den Blüten von Potentilla tormentilla 154.

Carotinoide, Bestimmung in Futtermitteln 150.

Casein, Bestimmung der Feuchtigkeit 51.

α-Cellulose, Bestimmung 72.

Celluloselackfilme, Prüfung der Härte 275.

Chinaalkaloide, bromatometrische Bestimmung 21.

Chinhydron, Prüfung 258.

Chinidin, bromatometrische Bestimmung 21.

Chinin, bromatometrische Bestimmung 21.

Chloralhydrat, Empfindlichkeit der Reaktionen 103.

Chloreton (Aceton-Chloroform), Bestimmung in Arzneimitteln 231.

Chlor-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42. — Elektrometrische Titration mit Silbernitrat 365.

Chlorophyll, photometrische Schnellbestimmung 464.

Chlorophyllgehalt, Änderung im Tabak während der Fermentierung 373.

Chrom, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133. — Spektralanalytische Bestimmung geringer Mengen in Legierungen 425, 426.

Chromat-Ion, Reaktion mit Acridin 40; mikroskopischer Nachweis, mit ammoniakalischer Silberlösung 42; mit Nitropentamminkobalt^{III}-chlorid 43; mit Nitritopentammin-kobalt^{III}-chlorid 44.

Cinchonidin, bromatometrische Bestimmung 21.

Cinchonin, bromatometrische Bestimmung 21.

Citrat-Ionen, titrimetrische Bestimmung 361.

Citronensäure, Bestimmung im Blut 300. — Einfluß auf die colorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat 156.

Coffein, Bestimmung, im Kaffee 274; im Tee 274.

Crackbrennstoffe, Schnellbestimmung der Harzstoffe 149.

Cumarin, Bestimmung 303.
Cumarinsäure, Bestimmung 303.
Cuprein, bromatometrische Bestimmung 21.
Curcumatinktur, Anwendung als Fluorescenzindikator 362.
Cyan-Ionen, elektrometrische Titration 365.
Cyclopropan, Bestimmung im Blut 442.
Cystin, Bestimmung, polarographische 451; im Harn 449.

Darmgase, brennbare, Identifizierung und Messung beim Schaf 441.
Densimeter 350.
Derriswurzeln, Bestimmung von Rotenon 230.
Dextrine, Bestimmung in Maischen 228.
Dextrose, Empfindlichkeit der Reaktionen 121.
Diacetyl, Nachweis und Bestimmung in Margarine, Butter usw. 55.
p-Diaminodiphenylamin, Farbreaktion 78, 79.
2,4-Diaminophenol, Farbreaktion 78, 79.
Diastasewirksamkeit, Schnellbestimmung in der Maische 227.
Diastatische Kraft, Bestimmung, von Mehl 54; von Grünmalz 227.
Dichromat-Ion, Reaktion mit Acridin 40.
Dichte, Bestimmung, von Flüssigkeiten und Schmelzen 358; von Druckfarben 278.
Differentialcalorimeter 427.
Dikaliumdihydroantimonat, mikroskopischer Nachweis mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.
Dimethylglyoxalin, Eignung als Puffersubstanz 363.
Dimethylglyoxim, Anwendung als Redoxindikator 360.
Disulfide, polarographische Bestimmung 451.
Dithionsäure, mikroskopischer Nachweis, mit Nitropentamminkobalt^{III}-chlorid 43; mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.
Dithiooxamid, Reaktion mit Eisen^{II}-Ionen 217.
Druckfarben, Untersuchung mittels des Registrierphotometers 278. — Bestimmung der Dichte 278.
Druckmessung 427.
Düngemittel, photometrische Bestimmung von Phosphorsäure 403.

Edelgase, Bestimmung restlicher Stickstoffmengen 411.
Eier, Bestimmung von Mineralöl in den Schalen 59.
Eisen, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktionen 133. — Spektralanalytische Bestimmung in Zähnen und Zahnstein 381.
Eisen^{II}-cyanid, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42.
Eisen-Ionen, Tüpfelreaktion mit Quercetin- oder Quercitrinlösung 130.
Eisen^{II}-Ionen, Reaktion, mit β-Isatoxim 40; mit Dithiooxamid 217.
Eisen^{III}-rhodanid, Reaktion mit Acridin 41.
Eisen^{II}-sulfid, Nachfällung durch Kupfersulfid 212.
Eisenverbindungen, Bestimmung in Mehl 55.
Eiweiß, polarographische Bestimmung 451; Schnellbestimmung in Weizen- und Roggenmehl 54; Bestimmung im Serum 445. — Fällung 446, 447.
Eiweißhydrolysate, polarographische Bestimmung 451.
Eiweißstoffe, Schnellbestimmung in Seifen 76. — Untersuchung im Tabak 375. — Ausfällung bei der Stärkebestimmung im Korn 228.
Elektrochemie, Praktikum (Erich Müller) 355 [L].
Elektrolyse. Selbstelektrolyse 430. — Innere Elektrolyse 430, 431.
Elektrometrische Titration, Indikatoren 364.
Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 86, 183, 187; Reaktionen organischer Verbindungen 92, 190; von Tüpfelreaktionen 130, 132.
Endvergärung, Schnellbestimmung in Bierwürze 274.
Erdgas, Unterscheidung von süßem und saurem 294.
Erdöle, rohe, Bestimmung von Paraffin 68.
Erdöllager, chemisches Verfahren zum Aufsuchen 67.
Erdölprodukte, Nachweis von Spuren in rektifiziertem Sprit 226. — Bestimmung des Schwefelgehaltes 69. — Messung der Viscosität 147.
Ergometrin, Nachweis von Ergotoxin 459.

Ergotoxin, Nachweis in Ergometrin 459.
Essigsäure, Nachweis 134; mikroskopischer mit ammoniakalischer Silberlösung 42.
Extinktionskoeffizienten, photoelektrische Bestimmung von Lösungen 426.
Extraktion, Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Niederschlägen in Saugtiegeln 428.
Extraktionsrückstände der Ölfabrikation, Bestimmung des Benzingehaltes 152.

Färberei, p_H-Messung 281.
Farben, Prüfung 276.
Farbstoffe, Nachweis von Metallen 288. — Zum Färben von Lebensmitteln verwendete, Bestimmung von Kupfer 271.
Fasermaterial, Nachweis von Metallen 288.
Fasermischungen, Nachweis und Bestimmung von Lanital 282. — Quantitative Analyse 283.
Ferricyanid-Ion, Reaktion mit Acridin 40.
Ferrocyanid-Ion, Reaktion mit Acridin 40.
Feste Bestandteile, gelöste, Bestimmung der Gesamtsumme in Wasser 419.
Fett, Bestimmung, in Milch 51; in Mehl und Brot 55.
Fettanalyse, Bestimmung der ungesättigten Säuren durch indirekte Maßanalyse 335.
Fettextraktion, Fehlerquelle bei der Verwendung von Natriumsulfat als Trockenmittel 59.
Fettsäuren, Bestimmung, durch indirekte Maßanalyse 335, 337; in Seifen 76; in Tyloseseifen 76. — Gehalt in Ziegenmilch 50.
Fettspalter, mikrobiologischer Nachweis 51.
Feuchtigkeit, Bestimmung, im Casein 51; in hygroskopischen Stoffen (Holz) 70; des Gehaltes in Planzen 158; im Honig 268; in Luft 422; elektrometrische in Gasen 420; Schnellbestimmung in flüssigem Ammoniak 421. — Hygroskopische, Schnellbestimmung in Carnalliten 421. —, Relative, Mikrobestimmung in Konditoreiprodukten 141.
Fischfleisch, Nachweis in Wurstwaren 269.
Fischkonserven, Beurteilung der Verdorbenheit 269.
Flavone, Nachweis in den Blüten von Potentilla tormentilla 155.
Flavoxanthin, Nachweis in den Blüten von Potentilla tormentilla 155.
Fleisch, Bestimmung, der Zartheit 269; von Fluor 269.
Fleischbrühwürfel, Untersuchung 270.
Flüssigkeiten, Bestimmung, der Dichte und der Molekularrefraktion 358; des spezifischen Gewichtes 359; der Löslichkeit von Gasen 443. — Analyse sehr kleiner Mengen nach der Fadentüpfelmethode 134.
Flugmotorenöle, Veränderung im Betrieb und Prüfung 65.
Fluor, Bestimmung, maßanalytische mit Zirkon-Alizarin-Farblack 81; im Mineralwasser 138; im Fleisch 269.
Fluorescenzindikatoren. Harminchlorhydrat 362. — Curcumatinktur 362. — Rosolsäure 362. — p-Xylenolsulfophthalein 362.
Fluorid, Bestimmung in Wasser 267.
Formaldehyd, Empfindlichkeit der Reaktionen 96.
Frauenmilch, Nachweis, von Kuhmilch 52; von Leberbestandteilen 52.
Frittenfilter, Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Flüssigkeiten 134.
Fruchtpüree, Bestimmung der Gelierfähigkeit 273.
Fructose, Empfindlichkeit der Reaktionen 116. — Bestimmung im Blut 463.
Früchte, Bestimmung von Brom nach Begasung mit Methylbromid 139. — Charakterisierung mittels substantiver Farbstoffe 159.
Furfurol, Empfindlichkeit der Reaktionen 105. — Bestimmung im Korn 229.
Futtermittel, Bestimmung der Carotinoide 150.

Gametocid wirkende Stoffe, Bestimmung im Harn 458.
Garne, Bestimmung von Lanital 282.
Gasanalyse, Absorption von Sauerstoff mit Chrom II-salzlösungen 423. — Gebrauch der Palladiumröhre 424.

Gase, Bestimmung, des Schwefelwasserstoffgehaltes auf dem Bohrfeld 294; elektrometrische geringer Mengen von Kohlendioxyd 419; elektrometrische von Feuchtigkeit 420; von in Wasser gelösten 422; der Konzentration 425; der Löslichkeit in reinen Flüssigkeiten 443; Mikrobestimmung 423. — Körperfremde, Bestimmung im Blut 442.
Gasförmige Brennstoffe, Bestimmung thermischer Daten 427.
Gasometrie, Richtigstellung einer Formel von Bunsen 84.
Gasstoffwechsel, Messung bei Tieren 441.
Gaswasser, Mikrobestimmung 423.
Gelierfähigkeit, Bestimmung von Fruchtpüree 273.
Gemüse, Bestimmung von Brom nach Begasung mit Methylbromid 139.
Getränke, Nachweis von Amaranth 273.
Getreide, Bestimmung, der Asche 53; von Vitamin B (Aneurin) 266.
Gewebe, Nachweis des Säure- oder Basengehaltes 287. — Bestimmung, organischer Säuren 286; von Lanital 282. — Gewebe für Kraftfahrzeugreifen, Prüfung 288. — Tierisches Gewebe, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 366, 367.
Glasblasen, Hilfsmittel 428.
Globulin, Nachweis einer relativen Vermehrung 446.
Glucose, Bestimmung in Maischen 228.
α-Glucose, Empfindlichkeit der Reaktionen 121.
Glühlicht (Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung) 160.
Glutathion, Bestimmung in biologischen Substanzen 453.
Glykogen, Mikrobestimmung im Blut 462.
Glyoxaline, Eignung als Puffersubstanzen 363.
Gras, Schnellbestimmung des Wassergehaltes 152.
Grünmalz, Bestimmung, der diastatischen Kraft 227; des Stärkegehaltes 227.
Guanidin, colorimetrische Bestimmung 456.
Gummileime, Bestimmung der Viscosität 433.
Gußeisen, Bestimmung von Molybdän 134.
Haarfärbemittel, Nachweis organischer Basen 77.
Hafersorten, Unterscheidung mittels der Phenolfärbung 153.
Harmin-chlorhydrat, Anwendung als Fluorescenzindikator 362.
Harn, Nachweis, von Blut 462; von Tyrosin 462. — Bestimmung, von Phosphat-Ionen 458; gametocid wirkender Stoffe 458; von Barbitursäurepräparaten 459; von p-Aminobenzolsulfonamid 459; von Uliron 460; von Morphin und Heroin 461; von Natrium 380; von Cystin 449; polarographische von Eiweiß, Polypeptiden und Cystin 452; von Indikan 457; von Purinstickstoff 457. — Untersuchung der Puffersubstanzen 383.
Harnstoff, Bestimmung 455.
Harzlösungen, potentiometrische Titration 276.
Harzstoffe, Schnellbestimmung in Crackbrennstoffen 149.
Heeresfarben, Aufbau und Prüfung 277.
Hefe, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff bei der Atmung der Hefe 366, 367; osmophile Hefen, Kontrolle in Konditoreiprodukten 141.
Heroin, Bestimmung im Harn 461.
Heu, Schnellbestimmung des Wassergehaltes 152.
Hexanitrodiphenylaminnatrium, Anwendung als mikrochemisches Reagens auf Kationen 38.
Histamin, Bestimmung im Blut 454.
Holz, Bestimmung der Feuchtigkeit 70.
Honig, Reaktion nach Fiehe 268. — Bestimmung der Feuchtigkeit 268. — Untersuchung von melezitosehaltigem Rottannenhonig 269.
Hordenin, Unterscheidung von Tyrosin, Tyramin und Methoxytyramin 448.
Hühnerei, Bestimmung von Vitamin A 265.
Hydriergase, Analyse 293.
Hygroskopische Feuchtigkeit, Schnellbestimmung in Carnalliten 421.
Hygroskopische Substanzen, Trocknen und Wägen 357.

Indikan, Bestimmung im Harn 457.
Indirekte Maßanalyse 305.
β-Isatoxim, Anwendung als Fällungsreagens für Metalle 40.

Jod, Rückgewinnung aus Rückständen 46.
Jodat-Ion, Farbreaktion mit Pyrogallol 130.
Jod-Ionen, elektrometrische Titration 365.
Jute, Wirkung von Anilin 74.

Kaffee, Bestimmung von Coffein 274.
Kalium, Nachweis als Tripelnitrit 218.
Kaliumhydroxydzahl, Bestimmung und Anwendung auf Zinkoxyd enthaltende Kautschukmilch-Mischungen 434.
Kaolin, Schnellbestimmung in Seifen 76.
Kartoffeln, Bestimmung von Vitamin B (Aneurin) 266; gewichtsanalytische von Solanin 273.
Katalasen, Tüpfelnachweis 131.
Katalyse, Handbuch (G.-M. Schwab) 353 [L].
Kautschuk, Schnellbestimmung des Vulkanisationsgrades 433. — Vulkanisierter, Bestimmung des Serumanteils 434.
Kautschuklösungen, Bestimmung der Viscosität 433.
Kautschukmilch-Mischungen, Zinkoxyd enthaltende, Kaliumhydroxydzahl 434.
Keimfähigkeit, Prüfung von Samen 463.
Ketonharze, Nachweis 275.
Kieselsäure, Bestimmung, in Mineralwasser 138; im Blut 384.
Klimaheilkunde, Lehrbuch (H. Vogt) 138 [L].
Kobalt, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133; Mikroreaktion mit Martiusgelb 216. — Titrimetrische Bestimmung 362. — Fällung mit Anthranilsäure 129.
Kobalt$_{II}$-Ion, Reaktion mit β-Isatoxim 40.
Kobaltphosphat, quantitative Trennung von Manganphosphat 128.
Kobaltrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.
Kohlendioxyd, elektrometrische Bestimmung geringer Mengen in Gasen 419; Mikrobestimmung 423. — Gehalt im Bier 294. — Kontinuierliche Messung des Gehaltes, besonders in Luft 422.
Kohlengase, Bestimmung von Stickoxyd 292.
Kohlenoxyd, Bestimmung, geringer Konzentrationen 422; im Gemisch mit Wasserstoff und Methan 292; im Blut 435 ff.; Mikrobestimmung 423.
Kohlensäure, Bestimmung in Seifen und Waschmitteln 75.
Kohlenstoff, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 264.
Kohlenstoffverbindungen, Synthese (Hans Meyer) 222 [L].
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung durch Verbrennung unter Anwendung von platiniertem Silicagel als Katalysator 425. — Feste, Bestimmung des Gehaltes in Petrolatum 68.
Kokereigase, Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes 292.
Konditoreiprodukte, Mikrobestimmung der relativen Feuchtigkeit 141.
Konzentration, Bestimmung von Gasen 425.
Korn, Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen 229. — Ausfällung der Eiweißstoffe bei der Stärkebestimmung 228.
Korrodierbarkeit, Bestimmung von metallischen Oberflächen 290.
Korrosionswiderstand, Prüfung von oxydierten Aluminiumlegierungen 291.
Kraftfahrzeugreifen, Prüfung der Gewebe 288.
Kreatinin, Bestimmung in Fleischbrühwürfeln 270.
Kryptoxanthin, spektrophotometrische Bestimmung im Mais 53.
Krystalle, Röntgenanalyse (J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry) 354 [L].
Kuhmilch, Nachweis in Frauenmilch 52.
Kunstseide, Bestimmung in Gemischen mit Baumwolle 283.
Kunststoffe, Bestimmung von Phthalsäure 379. — Analyse 64. — Prüfung 60.
Kupfer, Reaktion mit Acridin 40; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132; Mikronachweis mit Ölsäure 217. — Bestimmung, mit Mercaptobenzimidazol 39; durch langsame Selbstelektrolyse 430; durch innere Elektrolyse 431; in Lebensmittelfarbstoffen 271; in Nahrungsmitteln 272; in biologischen Substanzen 381; in metallischem Nickel durch

innere Elektrolyse 430; spektralanalytische geringer Mengen in Legierungen 425, 426; elektrolytische in Legierungen 432. — Fällung mit Anthranilsäure 129.
Kupfer$_{I}$-Ion, Reaktion mit β-Isatoxim 40.
Kupfer$_{II}$-Ion, Reaktion, mit Äthylen- und o-Phenylenbiguanid 38, 39; mit β-Isatoxim 40.

Lacke, Bestimmung, von Phthalsäure 379; fluorometrische des Säure- und Verseifungswertes 275. — Trennung von Lackkörper und Lösungsmittel 377. — Prüfung 276.
Lackrohstoffe, Analyse 64.
Lactose, Empfindlichkeit der Reaktionen 123.
Laevulose, Empfindlichkeit der Reaktionen 116.
Lanital, Nachweis und Bestimmung in Fasermischungen 282.
Lebensmittelchemie, Handbuch (A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans) 225 [L].
Lebensmittelfarbstoffe, Bestimmung von Kupfer 271.
Leberbestandteile, Nachweis in Frauenmilch 52.
Legierungen, Bestimmung, spektralanalytische geringer Mengen Cu, Mo, Ni, Mn, Cr und Si 426; elektrolytische von Kupfer 432.
Leinöl, Analyse 59.
Leptomin, Vorkommen in Pflanzen 160.
Leucin, empfindlicher Nachweis 462.
Lösungen, photoelektrische Bestimmung der Extinktionskoeffizienten 426.
Luft, Bestimmung der Feuchtigkeit 422. — Kontinuierliche Messung des Kohlendioxydgehaltes 422.
Luminol, Anwendung als Indikator von katalytisch wirkenden Substanzen in Pflanzen 160.
Lutein, Nachweis in den Blüten von Potentilla tormentilla 154.

Magnesium, maßanalytische Bestimmung in Milch 52. — Prüfung von Schutzfilmen 290.
Magnesiumlegierungen, Prüfung von Schutzfilmen 290.
Mais, spektrophotometrische Bestimmung von Carotin und Kryptoxanthin 53.
Maische, Bestimmung von Maltose und von Dextrinen 228; Schnellbestimmung der Diastasewirksamkeit 227; Bestimmung der Glucose 228.
Maltose, Bestimmung in Maischen 228.
Malz, Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit 226, 227.
Mamey-Öl, Eigenschaften 77.
Mangan, Nachweis in Pflanzen 157; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133. — Bestimmung, colorimetrische als Pyrophosphatomanganisäure 218; von Spuren in natürlichen Wässern 267; spektralanalytische geringer Mengen in Legierungen 425, 426. — Fällung mit Anthranilsäure 129.
Manganphosphat, quantitative Trennung von Kobaltphosphat 128.
Mannit, Bestimmung in Algen 159.
Margarine, Nachweis und Bestimmung von Diacetyl und Methylacetylcarbinol 55.
Martiusgelb, Mikroreaktion mit Thallium und Kobalt 216.
Maßanalyse, indirekte 305.
Mediziner, Lehrbuch der anorganischen Chemie (Th. Leipert und J. Matula) 355 [L].
Meerwasser, Bestimmung von Stickstoff 268.
Mehl, Bestimmung, der diastatischen Kraft 54; von Fett 55; des Wassergehaltes 55; von Eisenverbindungen 55.
Mehlpigmente, Schnellbestimmung 54.
Melilotsäure, Bestimmung 303.
Mercaptobenzimidazol, Anwendung zur Bestimmung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 39.
Messingbäder, Bestimmung von freiem Natriumcyanid 369.
Metallbeimengungen, Bestimmung in Nahrungsmitteln 272.
Metalle, Nachweis in Fasermaterial, Farbstoffen und organischen Pigmenten 288.
Metallische Oberflächen, Korrodierbarkeit 290.
Methämoglobin, Bestimmung neben Oxyhämoglobin 440.
Methan, Bestimmung im Gemisch mit Kohlenoxyd und Wasserstoff 292.
6-Methoxy-8-(Diäthylaminoisopentylamino) Chinolin (Plasmochin), Bestimmung im Harn 458.

6-Methoxy-8-(Diäthylaminopropylamino) Chinolin (Rhodochin, Plasmocid), Bestimmung im Harn 458.
Methoxytyramin, Unterscheidung von Tyrosin, Tyramin und Hordenin 448.
Methylacetylcarbinol, Nachweis und Bestimmung in Margarine, Butter usw. 55.
Methylglyoxalin, Eignung als Puffersubstanz 363.
Metol, Farbreaktion 79.
Mikroflora, Mikronachweis in Baumwollfasern 289.
Milch, Nachweis, der Wässerung 50, 51; von Tryptophan 451; von Rohmilch in pasteurisierter Milch 51, 52. — Nachweis und Bestimmung von Saccharose 52. — Bestimmung, von Calcium 50; von Fett 51; von Calcium und Magnesium 52. — Berechnung der Trockensubstanz 50. — Prüfung der hygienischen Beschaffenheit 51. — Beobachtung der Gerinnung 51. — Untersuchung von pasteurisierter Milch 53.
Milchsäure, Empfindlichkeit der Reaktionen 112.
Milchwirtschaftliches Laboratorium, Untersuchungstechnik (W. Riedel und G. Roeder) 372 [L].
Mineralöl, Bestimmung, von Wasser 70; in den Schalen behandelter Eier 59. — Messung der Viscosität 145.
Mineralölindustrie, Bewertung der Bleicherden 143.
Mineralwasser, Bestimmung von Kieselsäure und Fluor 138.
Mischschmelzpunkt, Bestimmung 427.
Molekularrefraktion, Bestimmung von Flüssigkeiten und Schmelzen 358.
Molybdän, Bestimmung, in Gußeisen und Stahl 134; spektralanalytische geringer Mengen in Legierungen 425, 426. — Rückgewinnung bei der Phosphorbestimmung 45.
Molybdat-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42. — Titrimetrische Bestimmung 361.
Morphin, Bestimmung im Harn 461.
Muskelsubstanz, Bestimmung, von Brenztraubensäure 235, 236; von Brenztraubensäure und Oxalessigsäure 298; von Äpfelsäure 299.
Nahrungsmittel, Nachweis von Tylosen 272. — Bestimmung, von Kupfer 272; von Metallbeimengungen 272; von Zinn 272.
Naphthensäuren, Analyse 224.
2, 5, 7-Naphthylamindisulfosäure (Amino-J-Säure), Bestimmung 280.
2, 6, 8-Naphthylamindisulfosäure (Amino-G-Säure), Bestimmung 280.
Naphthylendiamin, Farbreaktion 79.
Natrium, Bestimmung in biologischen Substanzen 380.
Natriumcyanid, freies, Bestimmung in Messingbädern 369.
Natriumhydroxyd, Bestimmung in Seife und Waschmitteln 75.
Natronlauge, Beziehungen zwischen Brechungsindex und Normalität 426.
Naturphosphate, Citronensäurelöslichkeit 230.
Nickel, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133. — Bestimmung, titrimetrische 362; mit Oxalsäurediamiddioxim 38; spektralanalytische geringer Mengen in Legierungen 425, 426. — Fällung mit Anthranilsäure 129. — Metallisches, Bestimmung von Kupfer durch innere Elektrolyse 430.
Nickelbäder, Bestimmung der Borsäure 180.
Nickel$_{II}$-Ion, Reaktion, mit β-Isatoxim 40; mit Äthylenbiguanid 38, 39.
Nickelrhodanid, Reaktion mit o-Toluidin 42.
Nickelsalze, Bestimmung mit dem Eintauchrefraktometer 29.
Nickelschichten, Messung der Dicke 292.
Nicotin, Untersuchung im Tabak 376.
Niederschläge, kontinuierliche Extraktion in Saugtiegeln 428.
Nitrate, Bestimmung, in Wasser neben Kohlenhydraten und Chloriden 267; in Süßwasser 268; colorimetrische in Trinkwasser 268.
Nitrit, photometrische Bestimmung in Nitritpökelsalz 297.
Nitritpökelsalz, photometrische Bestimmung von Nitrit 297.
Oberflächen, metallische, Korrodierbarkeit 290.

Öl, pflanzliches, Nachweis von Petroleumlösungsmittelspuren 58. — Raffiniertes, Bestimmung der Seifen 76.

Ölfabrikation, Bestimmung des Benzingehaltes in den Rückständen 152.

Ölfarbenfilme, Prüfung der Härte 275.

Öllacke, Nachweis von Phenolharzen 378. — Analyse 377.

Öllackfarben, Analyse 274.

Öllackfilme, Prüfung der Härte 275.

Ölsand, Bestimmung des Wassergehaltes 67.

Olivenöl, Nachweis von aus Oliventrestern extrahiertem Öl in ausgepreßtem Jungfernöl 58. — Bestimmung der Ranzigkeit 58. — Verfälschung 59.

Organe, Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink 381. — Überlebende, Messung der Atmung 441.

Organische Basen, Nachweis in Haarfärbemitteln 77.

Organische Chemie, Praxis (L. Gattermann) 371 [L]. — Lehrbuch (W. Langenbeck) 371 [L]. — Lehrbuch (Hans Meyer) 222 [L]. — Neuere Anschauungen (Eugen Müller) 370 [L].

Organische Flüssigkeiten, hygroskopische, Trocknen und Wägen 357.

Organische Pigmente, Nachweis von Metallen 288.

Organische Säuren, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42. — Bestimmung in Wollgeweben 286.

Organische Substanzen, Mikrobestimmung des Schwefels 129. — Mikroskopische Identifizierung (L. Kofler) 223 [L].

Organische Verbindungen, Empfindlichkeit der Reaktionen 92. — Bestimmung der Asche 223; Mikrobestimmung von Kohlenstoff 264.

Oxalat-Ion, mikroskopischer Nachweis, mit Nitropentamminkobalt^{III}-chlorid 43; mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.

Oxalessigsäure, Bestimmung in biologischen Stoffen 298, 300.

Oxalsäure, Bestimmung im Blutserum 239.

8-Oxychinolin, potentiometrische Titration 364.

Oxyhämoglobin, Bestimmung neben Methämoglobin 440.

Oxymethylglyoxalin, Eignung als Puffersubstanz 363.

p-Oxyphenylarsinsäure, Anwendung als Fällungsreagens für Titan 1.

Palladium, Tüpfelnachweis 131.

Palladiumröhre, Gebrauch in der Gasanalyse 424.

Paraffin, Bestimmung in rohem Erdöl 68.

Pektinstoffe, Bestimmung in Rüben 229.

Pentosane, Bestimmung im Korn 229.

Pentosen, Bestimmung im Korn 229.

Perchlorat-Ion, mikroskopischer Nachweis mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.

Permanganatlösungen, Haltbarmachung 360.

Petrolatum, Bestimmung des Gehaltes an festen Kohlenwasserstoffen 68.

Petroleumlösungsmittelspuren, Nachweis in pflanzlichem Öl 58.

Petroleumwachs, Analyse 68.

Pflanzen, Nachweis von Mangan 157. — Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes 158; Mikrobestimmung des Gesamtstickstoffs 157. — Vorkommen von Leptomin 160. — Nitrathaltige, Bestimmung von Stickstoff 157.

Pflanzenfarbstoffe, photometrische Schnellbestimmung 464.

Pflanzliche Produkte, Schnellbestimmung des Wassergehaltes 152.

Pflanzliche Rohstoffe, Bestimmung von ätherischen Ölen 463.

Pharmazeutische Chemikalien, Bestimmung von Spuren Blei und Thallium 296.

Phenol, Empfindlichkeit der Reaktionen 190.

Phenole, Bestimmung in den Abwässern der pyrogenetischen Zerlegung von Brennstoffen 149.

Phenolharze, Nachweis in Öllacken 378.

m-Phenylendiamin, Farbreaktion 78, 79.

p-Phenylendiamin, Farbreaktion 78, 79.

Phenylglyoxalin, Eignung als Puffersubstanz 363.

Phosphate, Einfluß der Citronensäure auf die colorimetrische Bestimmung 156. — Citronensäurelöslichkeit 230.

Phosphat-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42. — Bestimmung, titrimetrische 361; im Harn 458. — Abtrennung in der qualitativen Analyse 211.

Phosphit-Ion, mikroskopischer Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung 42.

Phosphormolybdat-Ion, mikroskopischer Nachweis mit Nitropentamminkobalt$_{III}$-chlorid 43.

Phosphorsäure, Bestimmung, durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 241; in Milch 51; photometrische in Düngemitteln 403.

Photosynthese, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 366, 367.

Phthalsäure, Bestimmung in Lackkörpern und Kunststoffen 379.

Physikalische Chemie, Lehrbuch (H. Ulich) 211 [L].

Physiologisches Praktikum (E. Abderhalden) 232 [L].

Pigmente, organische, Nachweis von Metallen 288.

Piperazin, Bestimmung 347.

Plasmochin, Bestimmung im Harn 458.

Plasmocid, Bestimmung im Harn 458.

Polypeptide, polarographische Bestimmung im Harn 452.

Potentilla tormentilla, Untersuchung der Blütenfarbstoffe 154.

Potentiometrie, Titration von 8-Oxychinolin 364. — Reduktionsmittel 364.

Puffersubstanzen, Bestimmung im Harn 383. — Universalpuffer für den p_H-Bereich 2,0—12,0 363. — Eignung von Glyoxalinen als Puffersubstanzen 363.

Purinstickstoff, Bestimmung im Harn 457.

Pyrogallol, Empfindlichkeit der Reaktionen 198.

Pyrophosphatomanganisäure, Anwendung zur Bestimmung von Mangan 218.

Quantitative Analyse (H. Biltz und W. Biltz) 218 [L].

Quecksilber, Reaktion mit β-Isatoxim 40. — Bestimmung kleiner Mengen in Gegenwart von Kupfer und Zink durch innere Elektrolyse 431. — Verminderung des Klebens in Capillaren 430. — Rückgewinnung aus Lösungen 46.

Quecksilber$_{II}$, Reaktion mit o-Phenylenbiguanid 39. — Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132.

Quecksilberhalogenide, Reaktion mit Acridin 40.

Quecksilberrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.

Ranzigkeit, Bestimmung von Olivenölen 58.

Reagenspapier 46; zur schnellen Bestimmung des p_H-Wertes 46.

Reagenzien 38. — Hexanitrodiphenylaminnatrium 38. — Oxalsäurediamiddioxim als Reagens auf Hg$_{II}$, Cu$_{II}$ und Ni$_{II}$ 38. — Äthylen- und o-Phenylenbiguanid 38. — Mercaptobenzimidazol, Reaktion mit Metallen der H_2S-Gruppe 39. — β-Isatoxim 40. — Acridin 40. — Nitropentamminkobalt$_{III}$-chlorid (Xanthokobalt$_{III}$-chlorid), Anwendung zum mikroskopischen Nachweis von Anionen 43. — Nitritopentamminkobalt$_{III}$chlorid (Isoxanthokobalt$_{III}$chlorid), Anwendung zum mikroskopischen Nachweis von Anionen 44.

Reaktionen, Empfindlichkeit 86, 92, 183, 187; von organischen Verbindungen 190.

Reduzierende Substanzen, Tüpfelnachweis 131. — Bestimmung im Tabak 374.

Registrierphotometer, Anwendung in der Druckfarbenindustrie 278.

Resorcin, Empfindlichkeit der Reaktionen 196.

Rhodochin, Bestimmung im Harn 458.

Riptographische Analyse 429.

Röntgenanalyse von Krystallen (J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry) 354 [L].

Röstblenden, Bestimmung von Sulfidschwefel 254.

Roggenmehl, Schnellbestimmung von Eiweiß 54.

Rohkautschuk, Bestimmung der Serumanteile 434.

Rohstoffe, pflanzliche, Bestimmung der ätherischen Öle 463.
Rosolsäure, Anwendung als Fluorescenzindikator 362.
Rotenon, Bestimmung in Derriswurzeln 230.
Rüben, Bestimmung der Pektinstoffe 229.

Saccharose, Empfindlichkeit der Reaktionen 125. — Nachweis und Bestimmung in Milch 52.
Säuregehalt, Nachweis in Geweben 287. — Bestimmung in gewirkten Wollwaren 286.
Säuren, elektrometrische Titration mit Basen 365. — Bestimmung in den Abwässern der pyrogenetischen Zerlegung von Brennstoffen 149.
Säurewert, fluorometrische Bestimmung von Lacken 275.
Salben, Messung der Streichfähigkeit 276.
Salicylsäure, Empfindlichkeit der Reaktionen 201.
0,2 n-Salpetersäure, Titration mit Natronlauge oder Sodalösung 360.
Salpetrige Säure, photometrische Bestimmung 297.
Salzsäure, Beziehungen zwischen Brechungsindex und Normalität 426.
Samen, Charakterisierung mittels substantiver Farbstoffe 159. — Prüfung der Keimfähigkeit 463.
Sauerstoff, Schnellbestimmung im Stahl 367. — Absorption mit Chrom^{II}-salzlösungen 423. — Gelöster, Bestimmung, besonders in biologischem Material 366; jodometrisch-elektrometrische in Wasser und wäßrigen Lösungen 367.
Schaf, Identifizierung und Messung der brennbaren Darmgase 441.
Schlacken, Bestimmung von Sulfidschwefel 254.
Schmelzen, Bestimmung der Dichte und der Molekularrefraktion 358.
Schmiermittel, Analyse 65. — Messung der Viscosität 147.
Schokolade, Bestimmung des Zuckergehaltes 274.
Schutzfilme auf Magnesium und Magnesiumlegierungen, Prüfung 290.
Schwefel, Bestimmung in schweren Erdölprodukten 69. — Mikrobestimmung in organischen Substanzen 129.
Schwefeldioxyd, Nachweis in Wollwaren 287.
Schwefelfarbstoffbäder, elektrometrische Analyse 279.
Schwefelsäure, Bestimmung in biologischen Substanzen 384. — Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung als Bariumsulfat 90.
Schwefelwasserstoff, geruch- und gefahrloses Einleiten 427.
Schwefelwasserstoffgehalt, Bestimmung, in Kokereigasen 292; im Gas auf dem Bohrfeld 294.
Schwefelwasserstoffgruppe, Mikrotrennung nichtflüchtiger Schwermetalle 211, 213.
Schwermetalle, nichtflüchtige, Mikrotrennung in der Schwefelwasserstoffgruppe 211, 213.
Seifen, Bestimmung von gebundener Kohlensäure und Natriumhydroxyd 75; der unverseiften und unverseifbaren Bestandteile 76; in raffiniertem Öl 76; von Fettsäuren, Kaolin und Eiweißsubstanzen 76.
Serin, Bestimmung 448.
Serum, empfindlicher Nachweis von Tyrosin 462; Nachweis einer relativen Vermehrung des Globulins 446. — Bestimmung, von Oxalsäure 239; von Natrium 380; von Harnstoff 455.
Serumanteile, Bestimmung in Rohkautschuk und vulkanisiertem Kautschuk 434.
Serumeiweiß, Bestimmung 445.
Silage, Bestimmung von Carotin 151.
Silber, Reaktion mit o-Phenylenbiguanid 39; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132. — Bestimmung durch schnelle Selbstelektrolyse 430. — Elektroanalyse 420. — Rückgewinnung aus Lösungen und Fixierbädern 45.
Silber^{I}-Ion, Reaktion mit β-Isatoxim 40.
Silicate, Bestimmung der Borsäure 181.
Silicium, spektralanalytische Bestimmung geringer Mengen in Legierungen 425, 426.
Soda, Bestimmung in Seife und Waschmitteln 75.
Solanin, gewichtsanalytische Bestimmung in Kartoffeln 273.

Speichel, empfindlicher Nachweis von Tyrosin 462.

Spektrophotometrische Messungen, Fehlerquellen 426.

Spezifisches Gewicht, Bestimmung von Flüssigkeiten 359.

Sprit, rektifizierter, Nachweis von Spuren von Erdölprodukten 226.

Stärke, Empfindlichkeit der Reaktionen 127. — Lösliche, viscosimetrische Kennzeichnung 72.

Stärkegehalt, Bestimmung in Grünmalz 227.

Stahl, Bestimmung von Molybdän 134; Schnellbestimmung von Sauerstoff 367.

Stickoxyd, Bestimmung in Kohlengasen 292.

Stickoxydul, Bestimmung im Blut 442.

Stickstoff, Bestimmung, in Brennstoffen 148; in nitrathaltigen Pflanzen 157; im Meerwasser 268; restlicher Mengen in Edelgasen 411; Mikrobestimmung 423; in Pflanzenstoffen 157.

Streichfähigkeit, Messung von Anstrichstoffen, Salben usw. 276.

Süßwasser, Bestimmung von Nitraten 268.

Sulfide, polarographische Betimmung 451.

Sulfidschwefel, Bestimmung in Schlakken, Abbränden und Röstblenden 254.

Sulfit, Nachweis in Wollwaren 287.

Sulfit-Ion, Reaktion mit Acridin 40.

Tabak, Änderung des Chlorophyllgehaltes während der Fermentierung 373. — Bestimmung der reduzierenden Körper 374. — Untersuchung der Eiweißstoffe 375. — Untersuchung des Nicotins 376.

Tabaksorten, Beurteilung 375.

Tee, Bestimmung von Coffein 274.

Teig, Bestimmung der Gasentwicklung 54.

Temperaturmessung 427.

Textilien, Prüfung 281. — Imprägnierte, Bestimmung der Wasserdichtheit 289.

Thallium, Reaktion mit β-Isatoxim 40; Mikroreaktion mit Martiusgelb 216. — Bestimmung von Spuren in pharmazeutischen Chemikalien 296.

Thermische Daten, Bestimmung von gasförmigen Brennstoffen 427.

Thiosulfat-Ion, mikroskopischer Nachweis, mit Nitropentamminkobalt^{III}-chlorid 43; mit Nitritopentamminkobalt^{III}-chlorid 44.

Thiosulfatlösungen, eingestellte, Fehlerquellen bei der Verwendung 360.

Thomasmehlanalyse, Ersatz von Citronensäure durch Milchsäure 230.

Thorium, Mikroschnellbestimmung (Preisaufgabe der Auerforschungsstiftung) 137.

Thorium und Thoriumverbindungen (Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung) 160.

Tiere, Messung des Gasstoffwechsels 441.

Tierisches Gewebe, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 366, 367.

Titan, empfindlicher Nachweis 217. — Fällung mit p-Oxyphenylarsinsäure 1.

Titanerze, Analyse mittels p-Oxyphenylarsinsäure 1.

1, 2, 4-Toluylendiamin, Farbreaktion 78.

m-Toluylendiamin, Farbreaktion 79.

p-Toluylendiamin, Farbreaktion 78, 79.

Torf, Bestimmung des Zersetzungsgrades 229.

Traubenzucker, Empfindlichkeit der Reaktionen 121.

Trinkwasser, colorimetrische Bestimmung von Nitraten 268.

Trockensubstanz, Berechnung von Milch 50.

Tryptophan, Reaktion 450.

Tüpfelreaktionen 131. — Bestimmung der Empfindlichkeit 130.

Tylosen, Nachweis in Lebensmitteln 272.

Tyloseseifen, Bestimmung der Fettsäuren 76.

Tyramin, Unterscheidung von Tyrosin, Methoxytyramin und Hordenin 448.

Tyrosin, empfindlicher Nachweis 462. — Unterscheidung von Tyramin, Methoxytyramin und Hordenin 448.

Uliron, Bestimmung im Harn 460.

Uran, empfindlicher Nachweis 217.

Uranyl-Ion, Reaktion mit β-Isatoxim 40; Tüpfelreaktion mit Quercetin- oder Quercitrinlösung 130.

Uranylrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.

Vanadat-Ionen, titrimetrische Bestimmung 361.
Vaseline, Prüfung auf ihre Schutzwirkung 290.
Verdorbenheit, Beurteilung von Fischkonserven 269.
Verseifungswert, fluorometrische Bestimmung von Lacken 275.
Verzuckerungsfähigkeit, Bestimmung von Malz 226, 227.
Viscoseseide, Beurteilung der Anfärbbarkeit 287.
Viscosität, Bestimmung von Gummileimen und Kautschuklösungen 433. — Messung, von Mineralölen 145; von Erdölprodukten und Schmiermitteln 147.
Viscositätspolhöhe, Bestimmung in Mineralölen 146.
Vitamin A, Bestimmung 265; im Hühnerei 265.
Vitamin B (Aneurin), Bestimmung, nach der Thiochrommethode 265; in Getreide und Kartoffeln 266.
Vitamin C siehe l-Ascorbinsäure.
Vitamin D, Bestimmung 266.
Vulkanisationsgrad, Schnellbestimmung von Kautschuk 433.

Wässerung, Bestimmung in Milch 50, 51.
Waschmittel, Bestimmung von gebundener Kohlensäure und von Natriumhydroxyd 75.
Wasser, empfindlicher Nachweis von Blut 462; Nachweis, von Nitraten neben Kohlenhydraten und Chloriden 267; von Stickstoff 268. — Bestimmung, colorimetrische von Aluminium 267; von Fluorid 267; von Manganspuren 267; von Nitraten 268; der Gesamtsumme der gelösten festen Bestandteile 419; gelöster Gase 422; in Mineralölen 70; Schnellbestimmung in Gras, Heu und anderen pflanzlichen Produkten 152.
Wasseraufnahme, Bestimmung von Mauerziegeln 294.
Wasserdampf, Mikrobestimmung 423.
Wasserdichtheit, Bestimmung von imprägnierten Textilien 289.
Wassergehalt, Bestimmung (E. Eckert und P. Wulff) 128 [L].; in Mehl 55; in Ölsanden 67; in Anstrichstoffen 378.
Wasserstoff, Bestimmung, durch Verbrennung unter Anwendung von platiniertem Silicagel als Katalysator 425; im Gemisch mit Kohlenoxyd und Methan 292; Mikrobestimmung 423.
Wasserstoff - Ionen - Konzentration, schnelle Bestimmung mittels eines Reagenspapiers 46; galvanometrische Bestimmung 364. — Universalpuffer 363. — Messung in der Färberei 281.
Weideertrag, Ermittlung 152.
Weinsäure, mikroskopischer Nachweis mit Nitropentamminkobalt III-chlorid 43; Empfindlichkeit der Reaktionen 114.
Weißpigmente, Untersuchung 279.
Weizen, Qualitätsprüfung mittels Katalase 55.
Weizenmehl, Schnellbestimmung von Eiweiß 54.
Weizenpigmente, Schnellbestimmung 54.
Weizenschrot, Untersuchung nach der Gärmethode 54.
Weizensorten, rasche Erkennung 153.
Wismut, Reaktion mit o-Phenylenbiguanid 39; empfindliche Mikroreaktion 212; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132. — Bestimmung, photometrische 399; mit Mercaptobenzimidazol 39.
Wismuthalogenide, Reaktion mit Acridin 40.
Wismutrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.
Wolframat-Ionen, titrimetrische Bestimmung 361.
Wollschädigung, färberische Nachweise 284.
Wollwaren, Prüfung auf Schwefeldioxyd und Sulfit 287. — Gewirkte, Bestimmung des Säuregehaltes 286.
Wuchsstoffbestimmung, Methodik 155.
Wurstwaren, Nachweis von Fischfleisch 269.

Xanthophyll, photometrische Schnellbestimmung 464.

p-Xylenolsulfophthalein, Anwendung als Fluorescenzindikator 362.

Zähne, spektralanalytische Bestimmung von Eisen 381.

Zahnstein, spektralanalytische Bestimmung von Eisen 381.

Zeaxanthin, Nachweis in den Blüten von Potentilla tormentilla 155.

Zeitungspapier, Prüfung der Festigkeit 72.

Zellstoff, Untersuchung 71.

Zersetzungsgrad, Bestimmung von Torf 229.

Ziegel, Bestimmung, der Wasseraufnahme 294; der Ausblühneigung 295.

Ziegenmilch, Gehalt an Fettsäuren 50.

Zink, Reaktion mit o-Phenylenbiguanid 39; Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 133. — Bestimmung, titrimetrische 362; elektrometrische von Spuren 366; in biologischen Substanzen 381. — Fällung mit Anthranilsäure 129. — Metallisches, Bestimmung von Cadmium durch innere Elektrolyse 430.

Zinklegierungen, Bestimmung von Cadmium durch innere Elektrolyse 430.

Zinkrhodanid, Reaktion mit Acridin 41.

Zinkschutzschichten, Prüfung 291.

Zinn, Bestimmung in Nahrungsmitteln 272. — Fällung mit Phosphorsäure in der Bronzeanalyse 136. — Rückgewinnung aus Lösungen 46.

Zinn II, Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion 132.

Zinnlösungen, Bildung von SnH_4 bei der Reduktion 137.

Zinn-Wolfram-Erze, rasche quantitative mineralogische Analyse 136.

Zucker, Schnellbestimmung im Blut 462. — Reduzierende, Tüpfelnachweis 131.

Zuckergehalt, Bestimmung in Schokolade 274.

Zuckerrüben, Bestimmung der Pektinstoffe 229.